

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA FUKUDA GOMES SANTOS

**O EFEITO DA ADIÇÃO DE LODO DE LAVANDERIA
INDUSTRIAL EM MATERIAL CERÂMICO**

CURITIBA

2013

CAMILA FUKUDA GOMES SANTOS

**O EFEITO DA ADIÇÃO DE LODO DE LAVANDERIA
INDUSTRIAL EM MATERIAL CERÂMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientador: Dr.Sc. Vsévolod Mymrine

CURITIBA

2013

F961e

Fukuda, Camila

O efeito da adição de lodo de lavanderia industrial em material cerâmico
/ Camila Fukuda Gomes Santos. – Curitiba, 2013.
63f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), 2013.

Orientador: Vsévolod Mymrine.

Bibliografia: p. 59-63.

1. Lavanderias e tinturarias. 2. Lodo residual. 3. Cerâmica - Propriedades
mecânicas. 4. Resíduos industriais. I. Universidade Federal do Paraná. II.
Mymrine, Vsévolod. III. Título.

CDD: 620.14042



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e oito dias do mês de agosto de 2013, na Sala do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima quinquagésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Vsévolod A. Mymrine (UFPR), Helena Maria Wilhlem (UFPR), Paulo Cesar Borges (UFPR). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **CAMILA FUKUDA GOMES SANTOS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **"EFEITO DA ADIÇÃO DE LODO DE LAVANDERIA INDUSTRIAL EM MATERIAL CERÂMICO."** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 28 de agosto de 2013.

Prof. Dr. Vsévolod A. Mymrine
Orientador

Prof.ª Dr.ª Helena Maria Wilhlem
Examinador

Prof. Dr. Paulo Cesar Borges
Examinadora

DEDICATÓRIA

Ao meu esperado filho, André

Ao meu esposo, Anderson

Aos meus pais, Cristovão e Setsuko

Aos meus irmãos, Conrado e Cécil

Aos meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a coordenação, professores e funcionários do Programa Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), pelo empenho, dedicação e toda a atenção dispensada.

Agradeço ao meu orientador Vsévolod Mymrine que sempre ensinou e dividiu grande parte de seu conhecimento e experiência.

Agradeço aos meus pais, meus irmãos e meu esposo que sempre me apoiaram nesta e em todas as etapas de minha vida.

Agradeço à equipe do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), Rodrigo, Evelin, José, Franciele pelo auxílio nas análises durante a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Haroldo Araújo Pontes, pelo uso do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) para a realização de ensaios e a confecção e armazenamento dos corpos de prova.

Agradeço ao do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPR, pela gentileza e pelas análises realizadas.

Aos colegas do PIPE, em especial a Fernanda de Oliveira Starepravo Ferrari, Petula Pressoto e Priscila Brentan Praxedes Pereira, pelas suas colaborações e apoio.

A todos que me auxiliaram de forma indireta ou direta durante todo o período de realização deste trabalho.

E por fim, agradeço a Deus, pelo conforto em todas as horas.

RESUMO

O trabalho é dedicado ao desenvolvimento de um novo método de utilização de lodo de lavanderias industriais na mistura com argila caulinítica. As composições destes materiais foram queimadas nas temperaturas 1150, 1200 e 1300°C. As matérias primas e as cerâmicas produzidas foram caracterizadas através de análises fluorescência de raios-X, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, resistência a flexão em três pontos, absorção de água e retração linear. Os resultados obtidos para a resistência a flexão variaram entre 2,80 a 14,12 MPa, os valores de dilatação variam entre 6,62 e 12,28%. Todas as composições não mostram na T=1300 °C nenhum sinal de aproximação ao ponto de início de fusão e podem ser queimadas com temperaturas maiores para servir com sucesso como materiais refratários. Foi determinada a destruição durante de queima nas temperaturas 1150° e 1300° C das estruturas cristalinas de caulinita, gibbsita, almandina, grafita e celsiana no meio ambiente químico de mistura de componentes e síntese de substâncias vitreas amorfas e estruturas cristalinas de mulita, alumina e cristobalita. Com o crescimento da temperatura aumentaram os níveis de perfeição de estruturas cristalinas, porém a maioria do material continua ser amorfo. A maior importância desta pesquisa, relacionada a utilização dos resíduos industriais como matéria prima, é a redução da extração de recursos naturais para a produção de materiais cerâmicos convencionais para diminuir o impacto ambiental.

Palavras chave: lodo de lavanderias, cerâmica, resíduos industriais, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The work is dedicated to the development of a new method of using sludge from industrial laundries in the mix with kaolinitic clay. The compositions of these materials were burned at temperatures 1150, 1200 and 1300 ° C. The raw materials and ceramics produced were characterized by analysis and X-ray fluorescence, diffraction of X-rays, scanning electron microscopy, Flexural Strength of three points, Water Absorption and Linear Expansion. The results for flexural strength ranged from 2.80 to 14.12 MPa dilatation values vary between 6.62 and 12.28%. All compositions do not show at T = 1300 °C no sign of approaching the melting point of beginning and they can be burned at temperatures greater to serve successfully as a refractory materials. Was determined destruction during firing at temperatures 1150 ° and 1300 °C crystal structures of kaolinite, gibbsite, almandine, graphite and celsiana the chemical environment of mixture components and substances synthesis estruturas glassy amorphous and crystalline mullite, alumina and cristobalite. With the increase of temperature increases the level of perfection of crystal structures, but most of the material continues to be amorphous. The major importance of this research related to the use of industrial waste as raw material is the reduction of extraction of natural resources for the production of conventional ceramic materials to reduce environmental impact.

Keywords: sludge laundries, ceramic, industrial wastes, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA GERAL DO PROCESSO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL	28
FIGURA 2 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL	29
FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA ADOTADA PARA O DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	34
FIGURA 4 – MATÉRIA PRIMA CERÂMICA - CAULIM	41
FIGURA 5 - DIFRATOGRAMA DA ARGILA CAULÍNICA	42
FIGURA 6– MICRO IMAGEM (MEV) DA ARGILA CAULÍNICA.....	43
FIGURA 7 – MOLDE UTILIZADO NA COMPACTAÇÃO NOS CORPOS DE PROVA	45
FIGURA 8 – CORPOS DE PROVA QUEIMADOS A 1300 °C	46
FIGURA 9 – VARIAÇÃO DA ABSORÇÃO À ÁGUA (AA) NOS CP'S.....	47
FIGURA 10 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A FLEXÃO (RF) NOS CP'S...	49
FIGURA 11 – VARIAÇÃO DA RETRAÇÃO LINEAR NOS CP'S	51
FIGURA 12 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A 1150 °C	52
FIGURA 13 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A 1300 °C	53
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1150 °C	55
FIGURA 15 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1300 °C	56
FIGURA 16 – MICRO IMAGEM (MEV) DA COMPOSIÇÃO 20% A 1150 °C .	57
FIGURA 17 – MICRO IMAGEM (MEV) DA COMPOSIÇÃO 20% A 1300 °C .	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – TIPOLOGIA DAS PLACAS CERÂMICAS	22
TABELA 2 – ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAULIM	40
TABELA 3 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA ARGILA CAULINÍTICA	42
TABELA 4 – PORCENTAGEM DE LODO NOS CP'S	45
TABELA 5 – ABSORÇÃO A ÁGUA EM RELAÇÃO AS COMPOSIÇÕES DOS CP'S	46
TABELA 6 – RESISTÊNCIA A FLEXÃO DOS CP'S	48
TABELA 7 – RETRAÇÃO LINEAR DOS CP'S	50
TABELA 8 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A 1150 °C	52
TABELA 9 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A 1300 °C	54
TABELA 10 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1150 °C	55
TABELA 11 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1300 °C	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção à água
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CP's	Corpos de Prova
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios-x
ETA	Estação de Tratamento de Água
FRX	Fluorescência de Raios-X
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
PF	Perda ao fogo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIPE	Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
RL	Retração Linear
RF	Resistência a Flexão em três pontos
UFPR	Universidade Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO DO TRABALHO	16
1.1.1	Objetivo geral	16
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	CERÂMICAS.....	17
2.1.1	Processo de Fabricação	18
2.2	ARGILAS.....	20
2.2.1	Aplicação das Argilas	21
2.2.2	Caulim.....	22
2.3	LAVANDERIA INDUSTRIAL	26
2.3.1	Lodo de Lavanderia Industrial.....	30
3	METODOLOGIA e MÉTODOS DE PESQUISA	34
3.1	METODOLOGIA	35
3.2	MÉTODOS DE PESQUISA.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM.....	40
4.1.1	FRX da Argila	40
4.1.2	DRX da Argila.....	41
4.1.3	MEV da Argila.....	43
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE LAVANDERIA INDUSTRIAL.....	43
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DESENVOLVIDAS	44
4.3.1	Absorção à água	46
4.3.2	Resistência a flexão dos CP's	48
4.3.3	Retração Linear por Secagem dos CP's	50
4.3.4	DRX dos CP's	51
4.3.5	MEV dos CP's	57
5	CONCLUSÕES	59
6	TRABALHOS FUTUROS	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial no mundo cresce a cada dia e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de resíduo industrial e lodo gerado no processo de tratamento de efluentes. Para a grande maioria dos casos, estes despejos tem destino incerto, podendo contaminar o ambiente. Na perspectiva de um desenvolvimento sustentável, busca-se desenvolver métodos alternativos e eficazes em substituição ao simples descarte desses em aterros sanitários (MOREIRA, et. al., 2001).

O setor industrial de lavanderia têxtil gera em seu processo um efluente líquido e um lodo semi sólido. Esses resíduos são potenciais para estudo, visto que muitos estados brasileiros decretaram leis responsabilizando os empregadores a lavarem os uniformes de seus funcionários. Pois os funcionários que lavam seus uniformes em casa, não possuem um tratamento de efluentes adequado e ainda podem se contaminar.

Essas leis não são destinadas a todas as empresas, apenas àquelas que utilizam produtos nocivos à saúde do trabalhador e ao meio ambiente. As leis são recentes e o primeiro estado a ter a lei decretada foi São Paulo em 2006, seguido de Minas Gerais, Rio de Janeiro e recentemente Rio Grande do Sul. No Paraná já existe um projeto de lei. Apesar de já estarem decretadas, estas leis precisam ser regulamentadas penalidades decorrentes do seu não cumprimento.

E as leis definem que o empregador responsável pela limpeza do uniforme pode terceirizar este serviço, logo a demanda das lavanderias industriais nestes estados tendem a aumentar. E conseqüentemente os resíduos produzidos também irão crescer.

A empresa líder no mercado de lavanderias industriais possui a matriz em São Paulo e as filiais nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e Santa Catarina. Em três desses estados a lei já foi decretada. Atualmente, a empresa terceiriza a destinação final de seu resíduo sólido para uma indústria de cimento no Paraná, para coprocessamento. Será interessante para as lavanderias encontrar um destino final alternativo para os resíduos, diminuindo custos.

Pesquisas para o reaproveitamento de lodos têm sido realizadas nos últimos anos, aplicando técnica de solidificação/estabilização em matrizes sólidas, tais como

argila cerâmica e argamassas de cimento, produzindo-se amostras de materiais aplicáveis na construção civil, como alternativa para minimizar o custo do descarte. A solidificação/estabilização é o processo de encapsulamento do resíduo junto à matriz sólida, para que este se mantenha fixado na massa, em consequência da fusão com queima ou cimentação com aditivos entre os materiais envolvidos, evitando a lixiviação ou solubilização dos elementos constituintes, considerados nocivos ao ambiente.

Entre os materiais utilizados como matriz sólida para incorporação de resíduos, aplicando a técnica da solidificação/estabilização, destaca-se a argila. A argila pode ser moldada facilmente, pela sua alta plasticidade, apresentando resistência estrutural e estabilidade aos seus constituintes da massa, após a queima em alta temperatura.

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um novo material cerâmico utilizando caulim e lodo de lavanderia industrial, diminuindo o risco de impactos ao meio ambiente a partir da correta destinação final destes resíduos.

1.1.2 Objetivos específicos

- i. Caracterizar o lodo de lavanderia industrial e a argila caulinítica utilizados como os componentes da fabricação de novo material cerâmico;
- ii. Definir as propriedades mecânicas e estimar a composição química do novo material;
- iii. Determinar a melhor composição lodo/caulim;
- iv. Auxiliar na busca de alternativas para solucionar os problemas ambientais relativos à destinação final de resíduos sólidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CERÂMICAS

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis destes materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico (CALLISTER, 2002).

Segundo o *American Ceramic Society* “cerâmica ou materiais cerâmicos compreendem todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, excetuando todos os materiais e suas ligas, que ficam utilizáveis geralmente pelo tratamento térmico em temperaturas elevadas” (SANTOS, 1992).

Já a *American Society for Engineering Education* diz que “a palavra cerâmica pode ser usada como substantivo singular, mas é usada mais frequentemente como um adjetivo significando inorgânico e não metálico. A diferença mais importante entre materiais cerâmicos e metais reside na natureza das ligações químicas existentes nestas substâncias. A diferença na natureza dessas ligações químicas existentes nestes dois grupos são responsáveis pelas propriedades características e o comportamento operacional dos materiais cerâmicos em comparação com os metais.

Os materiais cerâmicos são compostos de elementos metálicos e não metálicos, onde as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou parcialmente iônicas com alguma natureza covalente. De acordo com a função química são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade de materiais que se enquadra nesta classificação inclui cerâmicos compostos por materiais argilosos, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, os cerâmicos são duros, porém quebradiços. (CALLISTER, 2002).

O material cerâmico sofre grande influência negativa da porosidade, principalmente em relação a resistência à flexão por dois motivos: (1) os poros

reduzem a área de secção reta através da qual uma carga é aplicada, e (2) eles atuam também como concentradores de tensão (CALLISTER, 2002).

As matérias primas que compõem a massa cerâmica possuem alguns componentes fundamentais e podem ser classificadas em plásticas e não plásticas. As plásticas fornecem características importantes na fase de conformação, tais como tratabilidade e resistência mecânica a cru, e no processamento térmico, como cor e estrutura (argila, caulim, outros filossilicatos). As matérias primas não plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, e durante o processamento térmico. (MOTTA, et. al. 2002)

Os componentes não plásticos por sua vez podem ser classificados em: inerte, vitrificante e fundente. Os inertes diminuem a plasticidade, diminuem a retração de secagem e queima e aumentam a porosidade (chamote, sílica, cinza natural, cinza volante, escória de alto forno). O componente vitrificante é responsável pela formação da fase vítrea juntamente com o componente fundente (sílica). E o fundente é responsável pela diminuição da temperatura que se forma a fase vítrea, que é responsável pela fusão do componente plástico (carbonatos, feldspatos e silicatos de metais alcalinos terrosos) (EMILIANI; CORBARA, 1999).

Os fundentes apresentam a composição de óxidos alcalinos, principalmente K_2O e Na_2O , que além de reduzirem a temperatura de queima, diminuem a porosidade do produto. Estas características são interessantes, pois abaixam o custo de produção, diminuem a absorção a água e aumentam a resistência mecânica (ABC, 2011).

2.1.1 Processo de Fabricação

De acordo com a ABC (2011), os processos de fabricação cerâmicos são bastante semelhantes, com exceção do processo de fabricação do vidro. De modo geral, as cerâmicas se processam pelas etapas de preparação da matéria prima e da massa, formação das peças, tratamento térmico e acabamento.

Os materiais cerâmicos são geralmente fabricados a partir de duas ou mais matérias primas, além de aditivos e água. Tornando-se uma das etapas principais a dosagem correta e pré-estabelecida das matérias primas e aditivos.

A preparação da massa tem como objetivo proporcionar uma mistura íntima e homogênea das matérias-primas, bem como dos aditivos e adequar a massa para a etapa de conformação.

A prensagem é o procedimento mais utilizado na indústria cerâmica para a conformação das peças, devido a sua alta produtividade, facilidade de automação e a capacidade de produzir peças de tamanhos e formas diversas (REED, 1995).

O tratamento térmico compreende as fases de secagem e queima das peças previamente preparadas e conformadas. Segundo Santos (1992), o processamento térmico é de fundamental importância para obtenção dos produtos cerâmicos, pois dele dependem o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos.

O objetivo da secagem é o de eliminar a água utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção de uma massa plástica. A secagem pode ser natural ou forçada (VIEIRA *et al.*, 2003).

De acordo com a ABC (2011) é durante a queima que os produtos cerâmicos adquirem suas propriedades finais, tais como resistência mecânica e cor, dentre outras. As peças, após secagem, são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se entre 800 a 1700 °C, em fornos contínuos ou intermitentes, que operam em três fases: a) aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada; b) patamar durante certo tempo na temperatura especificada (isoterma); c) resfriamento até temperaturas inferiores a 200 °C.

O processo de queima ocorre em três estágios: i) reações preliminares a sinterização, que incluem a queima da matéria orgânica e a eliminação de produtos de decomposição e oxidação; ii) sinterização, que é a consolidação caracterizada pela contração (implica que dentro do produto as partículas se unem em um agregado que possui resistência mecânica) e densificação do produto; iii) resfriamento (REED, 1995).

É durante o cozimento que a conformada apresenta uma contração volumétrica e de seus poros. Essas alterações ocorrem por um processo conhecido como sinterização, pois com o aumento da temperatura acontece uma difusão atômica para as regiões onde as partículas se tocam, nestes pontos há formação do empescoamento. À medida que os pescoços se formam, os poros diminuem e se tornam mais esféricos (CALLISTER, 2002).

2.2 ARGILAS

Argila é um material natural, com textura terrosa e granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas. São silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, podendo conter outros elementos como potássio, lítio, ferro e outros (SANTOS, 1992).

Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montorilonita. (ABC, 2011).

Como exemplo, as argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que os outros, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, têm a refratariedade sensivelmente reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação; daí a razão, para muitas aplicações, de se eliminar por processos físicos os minerais indesejáveis (CALLISTER, 2002). Processo este chamado de beneficiamento.

Para qualificar a melhor utilização ou aplicação dos materiais cerâmicos em processo industrial, é necessária a identificação e quantificação dos diferentes elementos químicos que compõem os minerais de argilas. Uma argila, considerada de boa qualidade, apresenta uma composição química apropriada e, também, devem ser conhecidas as quantidades dos óxidos presentes, como SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO e CaO e mais alguns óxidos que podem estar presentes em menores quantidades (ABC, 2011).

Além da argila, as cerâmicas apresentam alguns componentes não plásticos: sílex, ou quartzo finamente moído e um fundente, como o feldspato. O quartzo é utilizado como material de enchimento, relativamente duro e não reativo. Já o material fundente forma um vidro que possui um baixo ponto de fusão. Os feldspatos compõem um grupo de materiais a base de aluminossilicatos que contém os íons K^+ ,

Na^+ e Ca^{+2} . As características de um material cerâmico e as alterações que ocorrem durante os processos de secagem e cozimento são influenciadas pelas proporções destes constituintes: argila, quartzo e fundente (CALLISTER, 2002).

2.2.1 Aplicação das Argilas

As argilas para materiais refratários são essencialmente cauliníticas, devendo apresentar baixos teores de compostos alcalinos, alcalino-terrosos e de ferro; podendo conter ainda em alguns tipos a gibsita (AMORIM, 2007)

As argilas para cerâmica branca são semelhantes às empregadas na indústria de refratários; sendo que para algumas aplicações a maior restrição é a presença de ferro e para outras, dependendo do tipo de massa, além do ferro, a gibsita. No caso de materiais de revestimento são empregadas argilas semelhantes às aquelas utilizadas para a produção de cerâmica vermelha ou as empregadas para cerâmica branca e materiais refratários.

As argilas possuem diversas aplicações industriais, como na cerâmica, cimento, abrasivos, isolantes elétricos, térmicos, acústicos, siderurgia, tintas e vernizes, produtos asfálticos, defensivos agrícolas, lubrificantes, cosméticos, sabões, velas e sabonetes, ornamentação e outros. A importância econômica e social destas argilas é muito grande, principalmente por estarem relacionadas com a indústria da construção civil e cerâmica.

De acordo com Callister (2002), os produtos à base de argila se enquadram em duas classificações: produtos estruturais e louças brancas. Os tijolos, azulejos e tubulações de esgoto se enquadram em produtos estruturais, pois a integridade estrutural é importante. As louças brancas tornam-se brancas após um cozimento a alta temperatura.

O setor de cerâmica branca engloba uma grande variedade de produtos, como louças e porcelanas, sanitários e porcelana técnica, que se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima, pela composição da massa e pelo tipo de fundente. A massa é constituída de argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzo e fundentes (feldspato, filito, rochas feldspáticas, carbonatos). Para sua classificação é avaliado o teor em peso de água absorvida pelo corpo cerâmico. A

porcelena é admitida com até 0,5% de absorção em massa; o grês é designado aos materiais com baixíssima absorção (geralmente entre 0,5% e 3%); e louça para os corpos mais porosos (geralmente superior a 3%) (MOTTA et. al., 2001).

De acordo com a ABNT NBR 13818 (1997), as placas cerâmicas podem ser classificadas de acordo com sua absorção à água em massa e sua resistência mecânica à flexão em dois pontos (TABELA 1).

TABELA 1 – TIPOLOGIA DAS PLACAS CERÂMICAS

Tipologia Cerâmica	Absorção de água (%m/m)	Resistência à Flexão (MPa)
Grês Porcelânico	0,0 - 0,5	>35
Grês	0,5 - 3,0	>30
Semi-Grês	3,0 - 6,0	>22
Semi-Poroso	6,0 - 10	>18
Piso-Poroso	10 – 20	>15
Azulejo Fino	10 - 20	>12

2.2.2 Caulim

Caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e de boa inércia química; devido as suas características é amplamente utilizado na indústria. (ARAUJO, 2006).

Entre as propriedades físicas do caulim, destacam-se (DNPM, 2013):

- Desfloculação – é o ponto no qual o caulim (na forma de uma barbotina) mais se aproxima de sua viscosidade mínima;
- Tixotropia - é o fenômeno de transformação sol-gel isoterma reversível, ou seja, quanto mais afastada de sua viscosidade mínima está o caulim (na forma de barbotina), maior é a tendência de aumentar sua viscosidade com o tempo, podendo em certos usos, atingir a forma de gel; no entanto, pela agitação volta ao estado físico inicial;
- Viscosidade – é o tempo, em segundos, para escoar volumes de 200 e 250 cm³ de barbotina em viscosímetro de Mariotte;

- Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns);
- Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;
- Densidade real – 2,6 g/cm³ ;
- Ponto de fusão – de 1650°C a 1775°C;
- Resistência mecânica – baixa em relação às outras argilas;
- Plasticidade – menos plástico que as demais argilas;
- Morfologia – apresenta partículas lamelares euédricas;
- pH – depende do poder de troca do íons e das condições de formação do caulim; é medido com potenciômetro e oscila entre 4,3 e 7;
- Alvura – é a propriedade de medida da refletância do caulim, através de aparelhos como o ZE (Zeiss Elrepho), o Photovolt e o GE/Reflectometer;
- Módulo de ruptura – medido em atmosferas a 80% de umidade relativa; e
- Abrasão – propriedade medida em termos de perda de peso em miligramas.

As propriedades desejadas do caulim dependem da sua aplicação. O que pode ser uma argila aceitável para revestimento de papel pode não ser aceitável para uso como material de enchimento cerâmico (PRASAD; REID; MURRAY, 1991). Suas principais aplicações estão descritas a seguir:

- A indústria de papel é notavelmente o maior usuário de caulim, ele é utilizado na produção de papel para adicionar um brilho lustroso como em revistas, para melhorar a suavidade das fibras e como um substituto para a polpa.
- Na produção de plásticos, adesivos e fibras de vidro, o caulim é aplicado para substituir algumas resinas. Essa substituição é vantajosa não apenas pela redução do custo, mas também oferece benefícios secundários com base nas suas propriedades físicas.
- A utilização do caulim na indústria da borracha endurece o composto. O caulim utilizado deve ter baixa quantidade de materiais grosseiros, tamanho de grãos finos e poucas impurezas.
- O caulim é complementar, assim como outros pigmentos na produção de tintas, utilizado como pigmento branco. Ainda é valorizado por suas características hidrofílicas, o que o torna um espessante em tintas látex.
- O caulim não utilizado na indústria do papel é aplicado para fabricação de materiais cerâmicos e refratários. A argila é matéria prima essencial em produtos

cerâmicos. A cor branca não é importante na produção de refratários, e sim suas propriedades mecânicas de resistência e dilatação. A contração é relevante pois na indústria cerâmica necessita-se de argilas com baixo grau de redução linear.

- A indústria química também consome quantidades significativas de caulim. Um exemplo é a fabricação de zeólitas, que são utilizadas principalmente como catalisadores de cracking na produção de petróleo.
- Uma pequena parte do caulim é utilizado no setor agrícola, na fabricação de fertilizantes, pesticida e ração animal. Caulim é incorporado em alimentos para animais e fertilizantes para deixar o produto com consistência correta. Nos pesticidas como diluente e dispersante.

Os caulins para cerâmica branca queimam em cores claras a 1250°C, podendo ser utilizados em porcelana dura. Quando ricos em ferro, titânio ou manganês queimam em cor escura a 1450°C, podendo ser utilizado para fabricação de material sanitário (SANTOS, 1992).

O grês porcelanato é uma massa homogênea e compacta, que vem da mistura do caulim, quartzo, argila e feldspato. Na fabricação de pisos e azulejos, é necessário que a massa seja a mais branca possível. Para tal finalidade o caulim confere plasticidade. Quanto maior a refratariedade e menor a retração linear, melhor será a utilização do caulim para grês porcelanato (LUZ; LINZ, 2005).

O mineral do caulim mais comum e importante industrialmente é a caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$. A caulinita é um argilomineral com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O , podendo apresentar variações na composição. Os principais elementos contaminantes dos caulins comerciais são o ferro e o titânio. Dependendo da origem do depósito e dos processos geológicos a quantidade de ferro pode variar (ARAUJO, 2006).

Nos últimos anos o Brasil tem se destacado muito no cenário internacional devido as grandes reservas de caulim e volume da produção. A produção anual brasileira em 2011 atingiu mais de 33 milhões de toneladas, representando 5,8% da produção mundial. Grande parte da produção visa atender o mercado externo, que utiliza o caulim na indústria de papel como elemento de alvura e fixação do papel. No mercado interno as principais aplicações são para a fabricação do cimento e utilização na indústria de cerâmica branca (DNPM, 2013).

No processo de beneficiamento de caulim, dois tipos de rejeitos são gerados: o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de

desareamento (cerca de 10%); já para o segundo tipo a quantidade resultante é mais significativa, em torno de 26% da produção bruta, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, sendo esse tipo armazenado em grandes lagoas de sedimentação. Esse resíduo é o próprio caulim, sendo que a sua granulometria é inadequada para a produção de papel, caracterizando dessa maneira em um material com grande potencial para ser empregado como matéria prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações (MAIA, 2007).

Menezes *et. al.* (2007), caracterizaram os resíduos do beneficiamento do caulim e da serragem do granito para avaliar a viabilidade de sua co-utilização para produção de blocos e telhas cerâmicos. Os resíduos foram caracterizados através da determinação de sua composição química e mineralógica, análise térmica diferencial e gravimétrica, distribuição e tamanho de partículas e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura. Os corpos de prova foram queimados e em seguida determinou-se sua absorção de água e módulo de ruptura à flexão. Com os resultados obtidos, concluiu-se que é possível a incorporação de até 50% de resíduo em formulações para produção de blocos e telhas cerâmicas e que a co-utilização do resíduo de granito e de caulim possibilita obter propriedades físicas superiores às observadas nos corpos de prova com incorporação de apenas resíduo de caulim.

Outra utilização do resíduo de caulim foi a sua incorporação em uma massa padrão de porcelanato em escala industrial. O resíduo foi caracterizado por meio de análises de difração de raios X, fluorescência de raios X e determinação do tamanho de partículas. Foram realizados ensaios de absorção de água, porosidade aparente, retração linear após queima, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão, para determinação das propriedades tecnológicas destes materiais. Os resultados mostram que o resíduo estudado pode ser considerado como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos cerâmicos (VARELA, 2009).

2.3 LAVANDERIA INDUSTRIAL

No final do século XVIII, durante a revolução industrial, o setor têxtil se destacou na área industrial, sendo um dos precursores e mais antigos no mundo. Devido ao desenvolvimento da tecnologia química, ocorreram algumas mudanças. Principalmente, pela incorporação de novos métodos de produção e novas tecnologias no processo produtivo.

No Brasil, o processo de industrialização têxtil teve início no fim do século XIX. Esse ramo teve um importante papel no desenvolvimento da política industrial nacional, sendo atualmente composto em sua maioria por empresas de pequeno e médio porte. Nesse setor, as empresas localizam-se por todo o país, destacando os estados de Santa Catarina, São Paulo, Minas Geras, Pernambuco, Bahia e Ceará (LEÃO et. al., 1999).

Com o crescimento do setor têxtil e com o desenvolvimento da sociedade, surgiram as lavanderias domésticas e industriais. O presente trabalho tratará das lavanderias industriais.

No caso da lavagem de uniformes industriais, o tecido é mais resistente e possui contaminantes mais agressivos, exigindo produtos diferenciados para o processo de lavagem. Algumas lavanderias realizam também o tingimento de roupas, liberando em seus efluentes corantes orgânicos de difícil tratabilidade (MELLO, 2000).

O efluente gerado pela lavagem contém, além das sujeiras removidas das roupas, substâncias utilizadas para higienização das mesmas. É comum, depois de prolongada estagnação do efluente, que ocorra considerável decomposição por bactérias, ocasionando mau cheiro. O sabão e outros detergentes presentes na água produzem uma suspensão relativamente estável contendo resíduos de sujeira e fibras de tecidos.

A composição típica dos despejos das lavanderias é a seguinte (BRAILE e CAVALCANTI, 1993):

pH – 9,0 a 9,3

alcalinidade – 60 a 250 mg/L CaCO_3

sólidos totais – 800 a 1200 mg/L

$DBO_5^{20^{\circ}C}$ - 400 a 500 mg/L

Os efluentes da lavagem de roupas apresentam em sua composição uma diversidade de impurezas que se despejados de maneira incorreta podem prejudicar o meio ambiente.

Quando os despejos de lavanderias devem ser tratados, geralmente emprega-se o tratamento físico-químico (coagulação-floculação com sulfato de alumínio) seguido por sedimentação e filtração. A complementação do processo ocorre através de um estágio de polimento através de adsorção em carvão ativado ou processos biológicos. A outra possibilidade é a adoção de lagoas de estabilização ou outros processos biológicos. Porém, essa alternativa somente é válida em empresas que possuem área disponível para a construção de lagoas de estabilização, não sendo o caso das maiorias das lavanderias. Ainda assim, os resultados obtidos com sistemas biológicos são contraditórios (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Uma estação de tratamento de efluentes possui comumente algumas etapas: pré tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e por fim o tratamento avançado. De acordo com Menezes (2005), as quatro etapas são realizadas da seguinte forma:

- Pré tratamento ou preliminar: Nessa etapa ocorre a retenção de materiais sólidos grosseiros (plástico, latas, trapos, madeira) ou areia que pode ocasionar danos aos equipamentos das próximas etapas. São utilizadas peneiras e gradeamento.
- Primário: Ocorre o processo físico-químico, com adição de produtos químicos para remoção de uma parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica presente no efluente. Normalmente, essa etapa é acompanhada de uma separação sólido-líquido com sedimentação, flotação ou filtração.
- Secundário: Remoção da matéria orgânica em suspensão ou dissolvida através de processos biológicos. Contempla a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo bem como outros poluentes.
- Avançado ou terciário: Retirada do material sólido suspenso ou dissolvido não retido no processo biológico secundário, usualmente por processo biológico complementar, adsorção ou processo com membranas. Todo o processo pode ser exemplificado na figura 1.

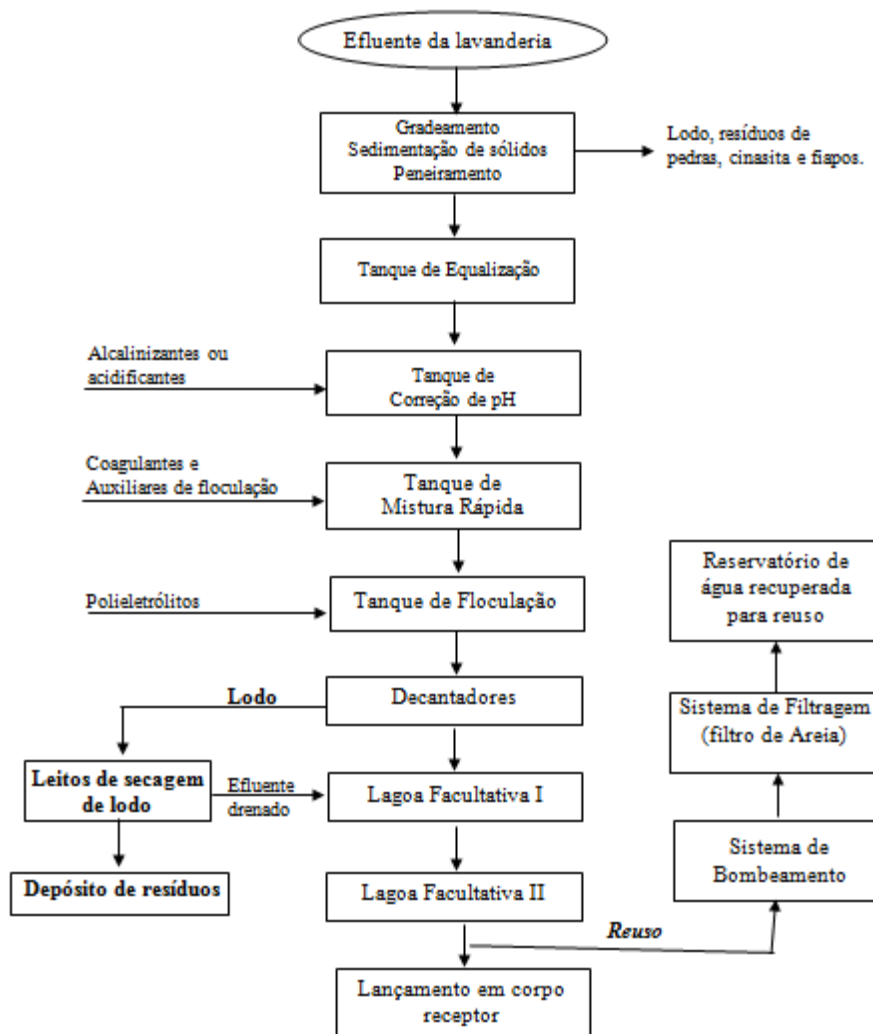


FIGURA 1 – FLUXOGRAMA GERAL DO PROCESSO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL
FONTE: CASTRO (2010)

A figura 2 apresenta um esquema simplificado do sistema de tratamento de efluentes de uma lavanderia industrial, onde a água de processo é tratada, gerando assim o lodo. Este lodo é gerado no tratamento primário e o restante do efluente passa pelas etapas subsequentes.

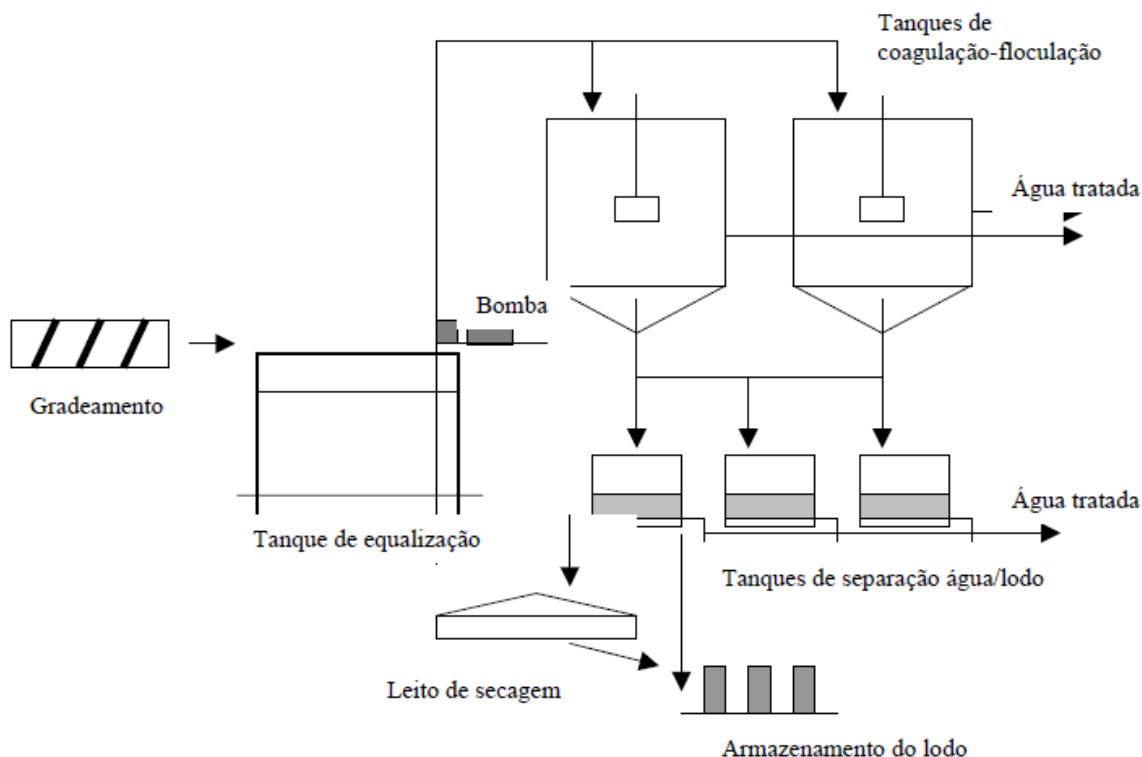


FIGURA 2 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL

FONTE: MENEZES (2005)

São poucas as lavanderias industriais que se preocupam em tratar e lançar seus efluentes dentro dos padrões de qualidade exigidos pelos órgãos ambientais. As poucas empresas que realizam o tratamento, na maioria das vezes, não conseguem atingir a eficiência necessária para atender os padrões de descarte exigidos, pois aplicam processos simplificados de tratamento que proporcionam resultados aquém do desejado.

Trabalhos recentes referentes a sistemas de gerenciamento de efluentes líquidos têm sido frequentemente encontrados para indústrias têxteis (Coelho e Filho, 1997; Costa e Martins, 1997), porém muito pouco tem sido publicado em relação a lavanderias industriais.

Um desses trabalhos, realizados por (Cruz, et. al., 2005) avaliou a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação no efluente de uma lavanderia industrial. Os resultados foram satisfatórios, pois o tanino catiônico demonstrou um coagulante eficiente e que proporciona índices de qualidade do efluente semelhante ao tratamento convencional, com sulfato de alumínio. Suas vantagens são: menor

custo, uso de uma matéria prima renovável, menor contribuição de ânions sulfato ao efluente final, menor geração de lodo e obtenção de um lodo orgânico.

Vieira (2011) avaliou o lodo resultante do tratamento de efluentes de lavanderia pelo processo oxidativo via reativo de Fenton. Com o aumento deste coagulante foram observadas maior remoção da carga orgânica presente no efluente. Porém, a partir de certa concentração a remoção torna-se desprezível, caracterizando a existência de uma concentração ótima de catalisador ferroso a ser utilizado.

2.3.1 Lodo de Lavanderia Industrial

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, os resíduos são classificados seguindo a norma ABNT NBR 10004. Esta norma estabelece que seja definidos como resíduos sólidos materiais sólidos e semi-sólidos, resultantes de atividades industriais, domésticas, hospitalar, agrícola, comercial e de varrição. A norma ainda classifica os resíduos em Classes I e II. Os resíduos Classe I são perigosos e os Classe II não perigosos. A Classe II ainda se subdivide em Inertes e Não Inertes.

Os resíduos considerados inertes, são qualquer resíduo que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme o anexo G da norma NBR 10004/2004.

O lodo gerado durante o processo de tratamento do efluente tem composição química variada, podendo conter alguns metais. Este lodo segundo a norma ABNT NBR 10004 é então caracterizado como Classe II não inerte, logo não pode ser depositado em um aterro sanitário.

O nível tecnológico da indústria de revestimentos cerâmicos tem melhorado nos últimos 35. O objetivo é conseguir com custo mínimo, a máxima eficiência. Para isto minimiza-se o uso de matérias-primas não renováveis, como a água e a energia

consumida, controlando-se de forma rígida as temperaturas de queima. Neste caso, os resíduos sólidos industriais, assumem um importante papel para o desenvolvimento de novos materiais e produtos com propriedades otimizadas para uma aplicação específica (CASAGRANDE et. al., 2008).

No âmbito mundial, não foram encontrados registros de pesquisas referentes a lodo de lavanderia, especificamente, incorporados em material cerâmico. Porém, alguns pesquisadores brasileiros, já desenvolveram trabalhos sobre o assunto. As aplicações do material cerâmico foram variadas e serão comentadas a seguir.

Alguns estudos foram feitos para caracterizar os lodos gerados por lavanderias. Colanzi (2002) concluiu que apesar de diferentes processos de tratamento de efluentes das lavanderias, os lodos gerados possuem características semelhantes. Algumas destas características são: alto teor de umidade, presença predominante de alumínio, sódio, ferro e silício. O ferro e o alumínio são constituintes de produtos utilizados no processo de tratamento do efluente ficando retido no lodo.

Algumas pesquisas foram realizadas para diminuir o impacto do lodo gerado utilizando técnicas que incorporam resíduos industriais em matrizes solidificantes, reduzindo a mobilidade dos resíduos. Aplicações na construção civil são destacadas. Em resumo, os parâmetros que influenciam o processo de inertização são em ordem de importância: o tipo de argila, a quantidade do lodo incorporado, a temperatura de calcinação e o estado de aglomeração da peça (CUSIDÓ e CREMADES, 2012).

Pietrobon et. al. (2002), realizaram um estudo preliminar referente à estabilização e solidificação do lodo de lavanderia para reutilização de argamassa de construção. Os resultados de ensaios de resistência à compressão demonstraram que a incorporação do lodo diminui a resistência da argamassa, devido à presença da matéria orgânica existente. Mesmo com a diminuição da resistência esses materiais podem ser utilizados como material secundário na construção civil, sem função estrutural. Para análise dos materiais quanto ao impacto ambiental, foram realizados testes de lixiviação.

Pietrobon et. al. (2004), também estudaram a estabilização dos componentes do lodo, incorporando-o em cimento. Os corpos de prova de lodo/cimento, nas dosagens de 10%, 20% e 30% de lodo em relação ao cimento, foram submetidos à análise de resistência a compressão, tempo de pega e testes de lixiviação por

batelada. De uma forma geral, a presença do lodo na matriz sólida da pasta de lodo/cimento alterou de forma negativa a estrutura da mesma, mas não de forma crítica. Os resultados estão dentro das faixas previstas, de acordo com as normas especializadas para produtos da construção civil, tais como: tijolos, blocos vazados simples e com função estrutural.

Almeida *et. al* (2011), verificaram a resistência à compressão e a absorção de água, de acordo com a NBR 15270-3/2005, em blocos cerâmicos acústicos em escala reduzida 1/5, fabricados com a incorporação de lodo de lavanderias industriais têxteis, por meio do processo de Solidificação/Estabilização. Depois de realizados os experimentos, optou-se pelo limite de 20% de lodo a ser incorporado na massa cerâmica, uma vez que os valores de resistência à compressão e absorção a água ficaram dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

Herek *et. al* (2009), mostraram que blocos cerâmicos com 10% de lodo incorporado à argila apresentaram valores de resistência superiores aos dos blocos confeccionados somente com argila. Outras aplicações foram apontadas pelos mesmos autores. Em um estudo ocorreu a fabricação de tijolos de vedação com até 20% de resíduo de lavanderias industriais incorporados em argila. Já em outro trabalho, avaliaram a incorporação do lodo na fabricação de blocos cerâmicos de vedação, obtendo resultados dentro de limites preestabelecidos, para 20% de lodo.

Ainda referente à incorporação do lodo em material cerâmico, Teixeira *et. al* (2006), verificaram que as propriedades tecnológicas diminuíram com a incorporação do lodo, mas ainda permaneceram dentro dos valores aceitáveis para produção de tijolos. Os autores também avaliaram o efeito do tipo de flocculante usado na ETA, sobre as propriedades dos corpos de prova. Quando os flocculantes são de alumínio pode ser incorporado até 10% do lodo em massa cerâmica, já com o coagulante de ferro a adição do lodo é satisfatória com 20% de incorporação. Ressalta-se que este artigo não trabalha com o lodo de lavanderia.

Oliveira e Holanda (2008), avaliaram o resíduo (lodo) gerado por Estação de Tratamento de Águas (ETA) da região de Campos dos Goytacazes-RJ. Com essa meta foram estudadas as características mineralógica e físico-químicas do resíduo de ETA, visando seu aproveitamento como matéria-prima na indústria de cerâmica vermelha. Os resultados obtidos indicam claramente que o resíduo de ETA pode ser usado como constituinte de massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha.

Um fator observado por Monteiro et. al. (2008), foi a influência da temperatura de queima sobre as propriedades tecnológicas de cerâmica vermelhas feitas de uma argila caulinítica incorporada com um lodo de estação de tratamento de água. Os resultados indicam que a incorporação da lama aumenta a absorção de água e reduzir a resistência mecânica do material cerâmico. Esta é uma consequência das mudanças provocadas na porosidade, a perda de peso relativamente elevada durante a fase de aquecimento. No entanto a incorporação do lodo deve ser feita em pequenas quantidades.

Uma das preocupações com a incorporação de lodo, de qualquer estação de tratamento em material cerâmico, é o efeito que possa causar ao meio ambiente. Para verificar a toxicidade e a lixiviação desses resíduos Cusidó e Cremades (2012) estudaram a incorporação de lodo de estação de tratamento de água em material cerâmico. Não houve variação significativa quando analisadas argilas e lodos diferentes, isto sugere que o processo de inertização do lodo em material cerâmico pode ser utilizado sem afetar a saúde dos usuários do produto final. Os autores do trabalho, então possibilitam a utilização do resíduo, observando que o estudo foi feito na Espanha e cada país deve obedecer a sua regulamentação país.

3 METODOLOGIA E MÉTODOS DE PESQUISA

O fluxograma da (FIGURA 3) apresenta o esquema do processo adotado para o desenvolvimento desta pesquisa. Envolvendo as etapas de: caracterização de matérias primas, formulação, conformação, secagem, queima e caracterização das cerâmicas desenvolvidas.

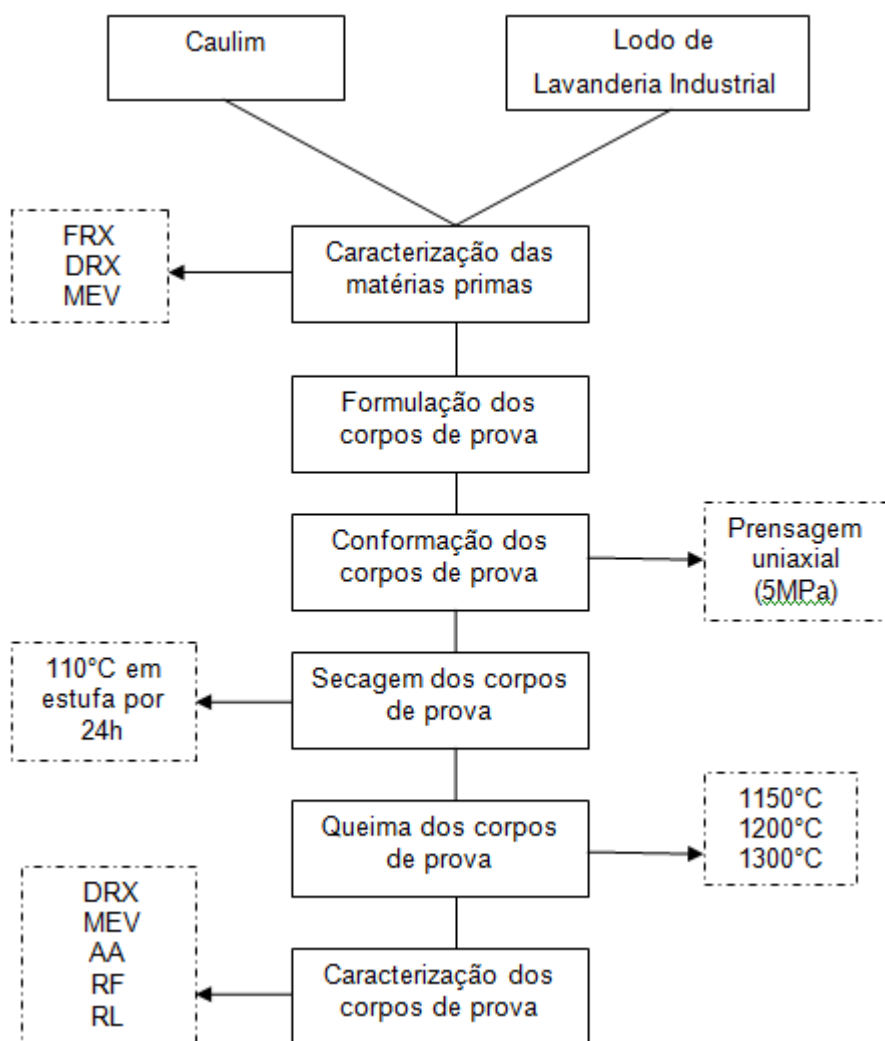


FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA ADOTADA PARA O DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

3.1 METODOLOGIA

- Coleta de amostras representativas do resíduo industrial escolhido;
- Caracterização das composições físicas e químicas do resíduo industrial para viabilizar a reutilização como componentes de novos materiais;
- Confeção de Corpos de Provas (CP's) com diferentes composições de lodo (0, 3%, 5%, 7%, 10%, 15% e 20%) e cerâmica;
- Prensagem uniaxial dos CP's a 5 MPa;
- Secagem à 110°C das amostras de misturas iniciais até peso constante
- Queima com diferentes temperaturas (1150°C, 1200°C e 1300°C);
- Estudo das propriedades mecânicas dos CP's produzidos em diferentes temperaturas de queima;
- Estudo dos processos físico-químicos das interações dos componentes durante a queima e formação das estruturas das cerâmicas obtidas;
- Análise e discussão dos resultados obtidos.

3.2 MÉTODOS DE PESQUISA

As matérias primas e os corpos de prova foram caracterizadas através dos seguintes métodos:

a) Lodo de Lavanderia Industrial

- Teor de umidade;
- Determinação do poder calorífico superior;
- Caracterização química, análise fornecida pela empresa geradora do lodo.

b) Caulim

- Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para pesquisa da composição química com o equipamento da marca Philips/Panalytical modelo PW 2400 do LAMIR da UFPR. A FRX por dispersão de comprimento de onda baseia-se na separação e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiados com um feixe de raios X, produzido pelo equipamento.

Os componentes avaliados são óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , MnO e P_2O_5 . Normalmente, os limites de detecção para os óxidos é na ordem de 0,01%. A precisão do método varia de acordo com o elemento, concentração e tipo de material analisado, estando entre $\pm 0,01\%$ e $\pm 0,5\%$.

A preparação das amostras foi executada conforme os procedimentos do LAMIR/UFPR, através do método do pó. Inicialmente, as amostras foram pulverizadas e secas em estufa à 100°C por aproximadamente 24 horas. Após esta etapa, 1,4 g de cera (aglomerante) foi adicionada a 7 g de amostra. A mistura foi homogeneizada e compactada em forma de pastilhas em prensa, marca Plaff. Então, a pastilha foi posta no aparelho para ser realizada a análise.

Paralelamente ao ensaio de análise química por FRX, foi realizado o ensaio de perda ao fogo que consiste na determinação da perda de massa dos corpos de prova durante a queima em forno. Para a realização deste ensaio, os materiais pulverizados e secos foram pesados em cadinhos de porcelana e submetidos à mufla, marca Biotec, por 2 horas à temperatura de 1000°C , aproximadamente. O cadinho foi pesado novamente e a diferença de peso foi obtida (perda de massa – P.F.).

Desta maneira é possível somar à análise química dos 10 óxidos os valores correspondentes à água, carbonato e matéria orgânica presentes nas amostras, uma vez que os elementos mais leves como o hidrogênio, o carbono e o oxigênio não são detectados pelo espectrômetro.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microestruturais das matérias-primas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID *et al.*, 2007).

De acordo com os procedimentos do CME/ UFPR, as amostras sob a forma de pó foram secas em estufa à 100 °C por um período de 24 horas e colocadas ao suporte metálico do MEV com o auxílio de um adesivo condutor dupla face. O suporte foi seco à temperatura ambiente por 24 horas e em seguida as amostras (suporte + pó aderido) foram metalizadas a vácuo, por meio do equipamento Baltec SCD005, com uma fina camada de ouro para permitir a passagem de corrente e possibilitar assim à análise. Utilizou-se um microscópio, marca JEOL, modelo JSM 6360 LV, com capacidade de aumento de 50 a 300.000 vezes e as imagens obtidas foram registradas em arquivo digital.

- Difração de Raios X (DRX)

As análises mineralógicas das matérias-primas foram realizadas no LAMIR/UFPR, pelo método de difração de raios X (DRX), através de um difratômetro da marca Philips, modelo PW 1830, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com passos de 0,02° para ângulo de detecção e tempo de 0,5 s por passo, em uma varredura de 5 a 80° (ângulo de 2θ), suficiente para identificar as possíveis fases presentes.

De acordo com os procedimentos do LAMIR/UFPR, o material após ter sido seco em estufa à 100 °C, foi colocado em um molde de metal e pressionado manualmente até se obter uma superfície plana. Então, o material foi posto no aparelho para ser feita a análise.

A interpretação dos resultados é feita com auxílio de software computacional.

- c) Corpos de prova

- Fluorescência de Raios-X (FRX) - para pesquisa da composição química com o equipamento da marca Philips/Panalytical modelo PW 2400 do LAMIR da UFPR;

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – para pesquisar as mudanças das estruturas de materiais; microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV e os materiais foram metalizados em um equipamento Baltec SCD 005;
- Difração de Raios X (DRX) – para ensaio de mudanças de composição mineralógico durante de cura de materiais foi utilizado o equipamento da Marca Philips modelo PW 1.830;
- Resistência à flexão (RF) em três pontos, conforme ABNT NBR 6220, através do equipamento EMIC;

$$RF = \frac{3PL}{2bh^2}$$

EQUAÇÃO 1 – RESISTÊNCIA A FLEXÃO

Onde:

RF: resistência a flexão (MPa)

P: carga máxima atingida no momento da ruptura (N)

L: distância entre os apoios do corpo de prova (mm)

b: largura do corpo de prova (mm)

h: espessura do corpo de prova

- Ensaio de determinação do coeficiente de retração linear (RL) por secagem, para verificar a retração do material durante o processo de queima, onde (RL) é dado pela equação:

$$RL = \frac{L}{G} \times 100$$

EQUAÇÃO 2 – COEFICIENTE DE RETRAÇÃO LINEAR

Onde:

RL: retração linear por secagem (%)

L: variação média do corpo de prova, entre a condição saturada e o ponto de constância de comprimento (mm)

G: comprimento médio da base de medida do corpo de prova (mm)

- Absorção à água (AA), conforme ABNT NBR 6220, calcula-se a porcentagem de absorção pela seguinte equação:

$$A = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \times 100$$

EQUAÇÃO 3 – ÍNDICE DE ABSORÇÃO À ÁGUA

Onde:

A: absorção à água, em porcentagem

m_u : massa úmida (g)

m_s : massa seca (g)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

4.1.1 FRX da Argila

Os resultados apresentados pelo ensaio de fluorescência de raios-X, demonstram uma estimativa da composição química da amostra de caulim, já que este ensaio é realizado por um método semi-quantitativo o qual expressa porcentagens em óxidos. Seus valores encontram-se na (TABELA 2):

TABELA 2 – ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAULIM

Composição (%)	
SiO ₂	45,1
Al ₂ O ₃	38,5
SO ₃	0,5
K ₂ O	0,4
Fe ₂ O ₃	0,3
TiO ₂	<0,1
P ₂ O ₅	<0,1
P.F.	14,98

Os resultados indicam uma maior concentração dos elementos silício - SiO₂ (45,1%) e alumínio - Al₂O₃ (38,5%), o que provavelmente indica a utilização dessa argila como material refratário. Existem ainda pequenas concentrações de enxofre, potássio e ferro. O baixo teor de ferro pode ser observado pela alvura da matéria prima argilosa (FIGURA 4).



FIGURA 4 – MATÉRIA PRIMA CERÂMICA - CAULIM

De acordo com a literatura, os teores dos óxidos do caulim estudado foram similares aos encontrados pelos pesquisadores Araújo et. al (2006) e Luz e Lins (2005) em trabalhos anteriores. Também quando comparadas com argilas cauliníticas de outros países, como nos estudos de Hu e Liu (2003) e Prasad et. al (1991); os mesmos apresentaram pouca variação em sua composição química.

A perda ao fogo (P.F.) foi de 14,98%, este valor se deve provavelmente à decomposição de minerais argilosos e também à combustão da matéria orgânica. Este valor encontra-se próximo ao valor da caulinita teórica que é de 14% (CARDOSO et.al., 1998).

4.1.2 DRX da Argila

O ensaio de DRX na amostra de caulim antes da queima, visa a identificação dos minerais presentes na massa cerâmica que proporciona refratariedade e resistência após a queima.

Estrutura cristalina da caulinita é altamente complexa, devido ao grande número de falhas de empilhamento que podem aparecer durante a sua formação e crescimento. O método DRX é usualmente empregado para encontrar uma aproximação da estrutura real (HU e LIU, 2003).

A amostra de argila caulinítica foi obtida de empresa Farmanil Quima de Curitiba. O difratograma de Raios-X (FIGURA 5) da argila tem a seguinte

composição mineralógica: Caulinita, Gibsita e Muscovita (TABELA 3), em acordo com o ensaio de fluorescência de raios X (TABELA 2).

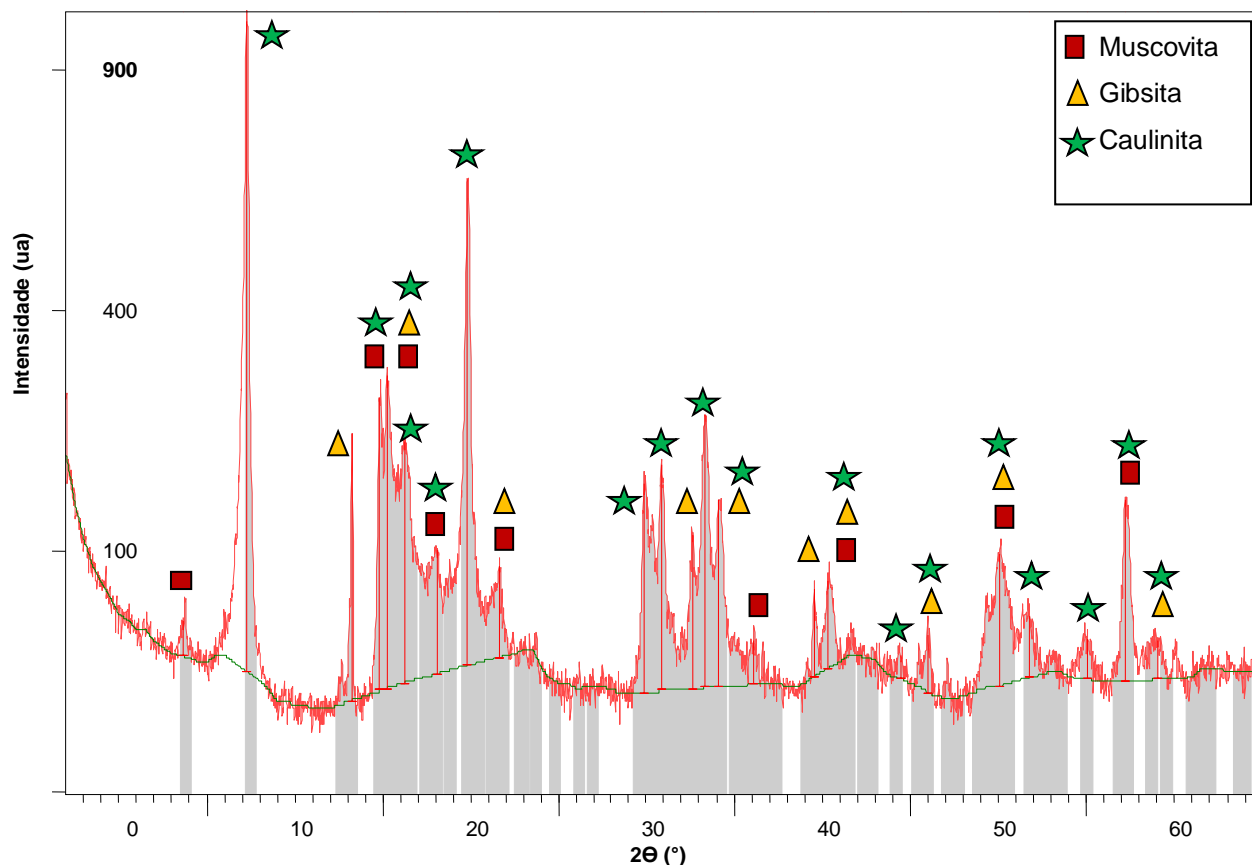


FIGURA 5 - DIFRATOGRAMA DA ARGILA CAULINÍTICA

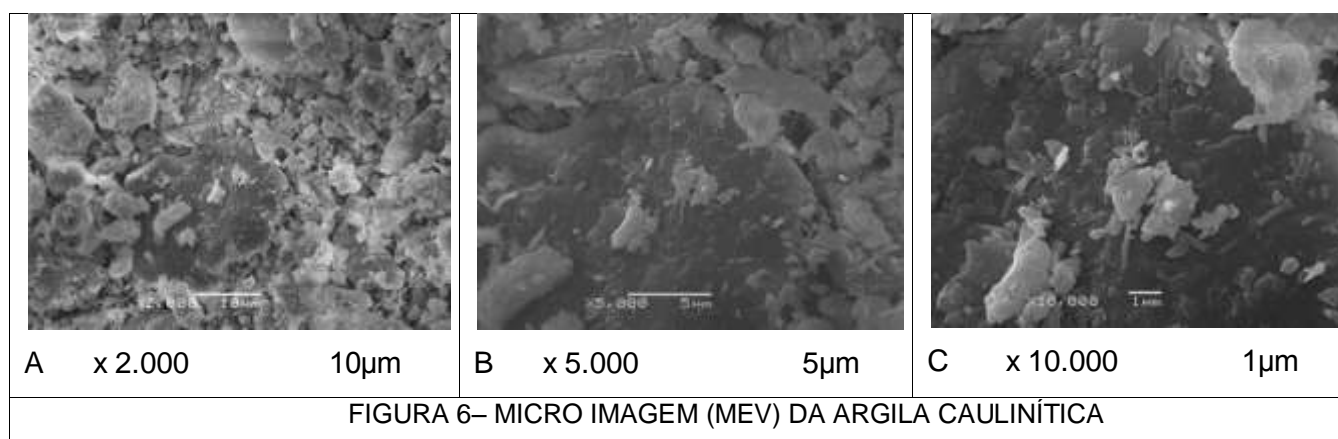
TABELA 3 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA ARGILA CAULINÍTICA

Mineral	Fórmula química	Símbolo
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	★
Gibsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	▲
Muscovita	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	■

Os picos presentes no difratograma da argila confirmou a presença dos elementos sílcio e alumínio, de acordo com suas formações mineralógicas caulinita e gibsita. Existe ainda o mineral muscovita $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, porém em picos menores, confirmando as baixas concentrações de potássio e ferro obtidas pelo ensaio de fluorescência de raios X.

4.1.3 MEV da Argila

A caracterização do caulim quanto a análise de superfície, foi realizada através da Microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitindo a observação e análise microestrutural da massa cerâmica.



As imagens de partículas de caulim (FIGURA 6) não apresentam semelhança em sua morfologia. Eles possuem diferentes tamanhos, formas de bordas e ângulos. E ainda possuem tamanhos de poros irregulares. Não possuem interação física ou química entre as partículas, pois podem ser mecanicamente movidos. Isso pode ser observado com o aumento da ampliação (FIGURA 6 – A, B, C).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE LAVANDERIA INDUSTRIAL

A amostra de lodo de lavanderia industrial tem um aspecto de borra oleosa bastante sólido, com cor negra, parecida ao betume. Possui alto teor de umidade 71,8% e teor de substâncias sólidas de 28,2%. O teor de umidade do lodo foi determinado através da variação da massa seca e úmida.

No laboratório de energia e biomassa da UFPR foi determinado o valor do poder calorífico superior 5.284 kcal/kg. Podendo ser utilizado como combustível, como atualmente é destinado.

A determinação de sua composição química e mineralógica não foi possível pelos métodos disponíveis no LAMIR. Por isso, tomaram-se como dados os valores fornecidos pela empresa geradora do lodo. As maiores concentrações são cloretos 5,42% e ferro 1,34%, outros elementos aparecem em menores quantidades como o alumínio, potássio, enxofre, bário, entre outros.

Estes elementos são provenientes, principalmente, aos detergentes e floculantes utilizados. Todos os valores para os metais presentes na amostra encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ABNT NBR 10004 para resíduos solubilizados.

Segundo Teixeira et. al. (2011), a presença de metais pesados no lodo não impede a sua incorporação em massa cerâmica, já que estes componentes podem ser inertizados na estrutura cristalina da fase vítrea, formada durante o processo de sinterização do material cerâmico.

O lodo em questão é classificado como classe II-A, não perigoso e não inerte, não podendo ser descartado em aterros comuns. Havendo a necessidade de tratamento e destinação adequada. A sugestão utilizada neste trabalho é a técnica de solidificação do lodo em material cerâmico. Possibilitando, então o aproveitamento como matéria prima secundária.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DESENVOLVIDAS

Para a posterior caracterização das cerâmicas, foram preparados os corpos de prova (CP's). As composições de caulim e lodo de lavanderia incorporado estão apresentados na (TABELA 4)

TABELA 4 – PORCENTAGEM DE LODO NOS CP'S

Composição	Lodo (%)	Argila (%)
ZERO	0	100
1	3	97
2	5	95
3	7	93
4	10	90
5	15	85
6	20	80

Para cada composição foram utilizadas 500 g de material para a confecção de 25 CP's de 20 g cada. Logo, para a composição 1 utilizou-se 15 g de lodo e 485 g de argila. O material foi misturado manualmente, através de pistilo e almofariz, tentando homogeneizá-lo adequadamente. O lodo incorporado se encontrava úmido, não foi realizado nenhum processo de queima, antes da mistura à argila.

Para as seguintes dimensões dos corpos de prova: 6,0 cm de comprimento, 2,0 cm de largura e 0,7 cm de espessura, foi utilizado o molde apresentado na (FIGURA 7). A compactação das amostras foi realizada a 5 MPa, em uma prensa manual (BOVENAU) com capacidade de até 15 toneladas.



FIGURA 7 – MOLDE UTILIZADO NA COMPACTAÇÃO NOS CORPOS DE PROVA

Após a compactação as amostras foram secas em estufa a 110 °C e depois queimadas a 1150, 1200, e 1300 °C. Abaixo (FIGURA 8) apresenta-se corpos de prova queimados a 1300 °C, nas composições 2 e 6. Durante a queima nenhuma amostra apresentou sinal de início de ponto de fusão.



FIGURA 8 – CORPOS DE PROVA QUEIMADOS A 1300 °C

4.3.1 Absorção à água

A finalidade deste ensaio é verificar a porcentagem de água absorvida pelos corpos cerâmicos em um período de 24 horas a temperatura ambiente. Esta informação está diretamente relacionada com a porosidade dos CP's, isto é, quando maior for a absorção de água, maior o índice de vazios na massa estrutural. Na (TABELA 5) são apresentados os valores médios obtidos no ensaio de absorção de água.

TABELA 5 – ABSORÇÃO A ÁGUA EM RELAÇÃO AS COMPOSIÇÕES DOS CP'S

Composição	0%	5%	7%	10%	15%	20%
Absorção de água (%)	18,97	12,12	13,20	13,03	11,95	12,29
Desvio padrão	0,84	0,15	0,55	0,27	0,89	0,47

A composição zero apresenta elevado índice de absorção a água. Quanto menor o índice de absorção à água, maior será a resistência mecânica da cerâmica, pois há menos espaço entre as partículas da massa cerâmica. A incorporação do lodo resulta bons índices de absorção de água, quando comparado com a cerâmica natural. Considerando o desvio padrão, pode-se dizer que a absorção a água manteve-se constante com o aumento do teor de lodo nos CP's, indicando que o aumento do teor do lodo não afeta a absorção a água da cerâmica.

Segundo Furlani et. al. (2011), a AA está diretamente relacionada com a porosidade e a retração linear. Pois quanto menor a absorção a água, maior a retração linear e consequentemente ocorrem melhores resultados para resistência a flexão. Para todos esses parâmetros existe uma temperatura ótima de sinterização.

Observando a (FIGURA 9), não houve uma tendência da absorção a água com o aumento da porcentagem de lodo nos CP's. As composições com maior teor de lodo apresentaram os menores valores de absorção à água, o que indica menor quantidade de poros para estas composições. Esta conclusão poderá ser confirmada pela análise microestrutural e pelos ensaios de retração linear e resistência mecânica a flexão.

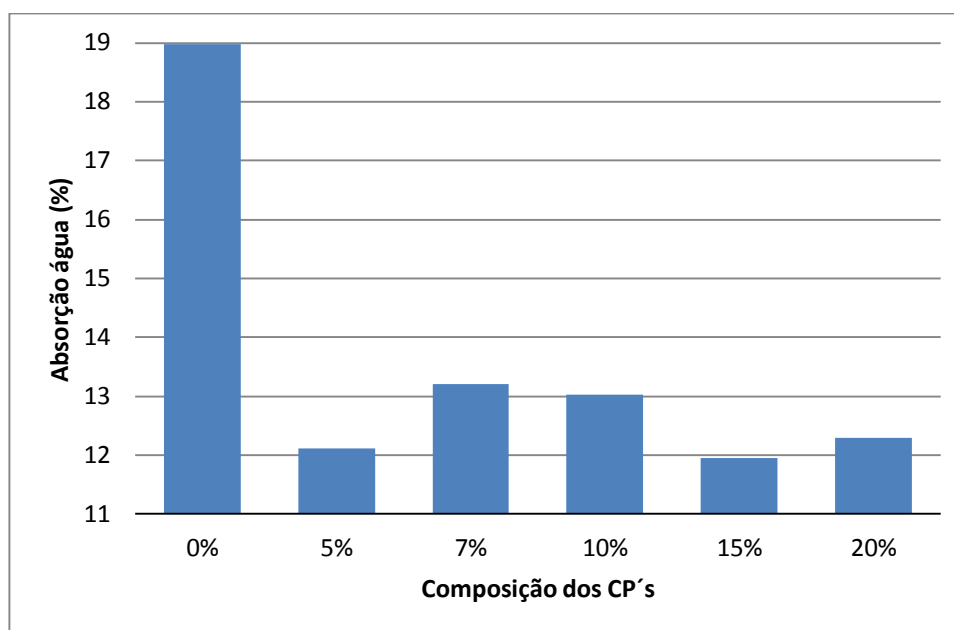


FIGURA 9 – VARIAÇÃO DA ABSORÇÃO À ÁGUA (AA) NOS CP'S

A AA dos corpos de prova não foi analisada quanto ao aumento da temperatura de queima. Provavelmente, a absorção iria diminuir para as maiores temperaturas, pois com aumento da temperatura, ocorre retração das peças o que diminuiria a capacidade de penetração de água nos CP's.

4.3.2 Resistência a flexão dos CP's

O ensaio de resistência a flexão foi realizado para cada composição para quatro temperaturas de queima (1150, 1200 e 1300 °C). Os valores médios das resistências e seus respectivos valores de desvio padrão encontram-se na (TABELA 6).

TABELA 6 – RESISTÊNCIA A FLEXÃO DOS CP'S

Temperatura de queima, °C	Parâmetros estatísticos	Resistência á flexão (MPa) das cerâmicas com diferentes teores de lodo (% de peso)						
		0	3	5	7	10	15	20
1150	Media	2,31	2,80	5,19	5,62	5,73	5,96	5,44
	Desvio padrão	0,32	0,19	0,52	0,47	0,30	0,56	0,63
1200	Media	7,03	4,79	8,5	8,69	8,63	5,71	7,2
	Desvio padrão	0,47	0,22	0,47	0,35	0,35	0,58	0,51
1300	Media	7,82	8,75	12,28	12,71	14,12	11,45	12,5
	Desvio padrão	1,52	0,62	0,47	0,25	0,43	0,32	0,31

De uma maneira geral, para cada composição, o aumento da temperatura aumentou a resistência à flexão dos materiais cerâmicos. Podemos verificar que para os CP's com 20% de lodo, a resistência que era de 5,44 MPa a 1150 °C cresce para 12,5 MPa a 1300 °C. Isto deve-se a presença de materiais fundentes presentes na mistura inicial de cerâmica, como óxidos de Na e K, silicatos e carbonatos (FIGURA 10).

E para cada temperatura, o aumento da incorporação do lodo também favorece o aumento da resistência mecânica a flexão. Fato observado pela superação de RF de cerâmica com 20% de lodo em comparação com cerâmica com 0% de lodo para as três temperaturas de queima.

O maior valor de resistência (14,12 MPa) é encontrado nas amostras de composição nº 4 com 10% de lodo de lavanderia a 1300 °C de temperatura de queima.

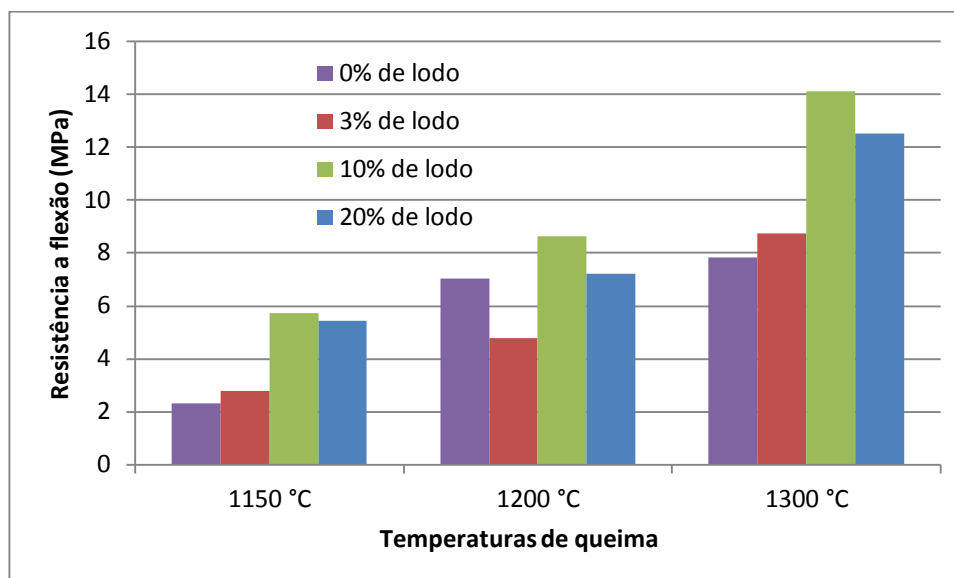


FIGURA 10 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A FLEXÃO (RF) NOS CP'S

As amostras das cerâmicas com 1300° C de queima não mostram nenhum sinal de se aproximarem ao ponto de início de fusão, o que indica que esses materiais cerâmicos podem ser utilizados como cerâmicas refratárias.

Com base na literatura, Santos (1992) afirma que resistência a ruptura de materiais cerâmicos deve ser de no mínimo 5 MPa, já para Barzaghi e Salge (1982) este valor é de apenas 1,5 MPa. Os valores obtidos nesta pesquisa encontram-se acima de 1,5 MPa, mesmo considerando o desvio padrão. Porém, para a referência de 5 MPa, somente aos 1300 °C é que atingiu-se resistências superiores a esta. A esta temperatura poderiam ser confeccionados blocos maciços, com até 20% de incorporação do lodo de lavanderia.

Os ensaios de RF demonstraram a influência positiva da temperatura de queima dos corpos cerâmicos, pois com o aumento da temperatura, ocorre a sinterização dos materiais presentes no lodo e no caulim.

Comparando os valores obtidos experimentalmente (TABELA 6) com os valores fornecidos pela ABNT NBR 13818 (1997) (TABELA 1), para a temperatura de 1300 °C, as composições com 7 e 10 % de lodo enquadram-se na classificação de azulejo fino. Lembrando que a absorção a água obtida encontra-se dentro da mesma classificação 10 – 20 %.

4.3.3 Retração Linear por Secagem dos CP's

Os blocos cerâmicos foram mensurados com o auxílio de um paquímetro em relação a comprimento, largura e espessura antes e após a queima. Durante o processo de queima, as camadas externas secam mais rápido do que as camadas internas, produzindo uma redução nas dimensões do corpo e consequentemente no seu volume. A retração linear em relação ao comprimento dos CP's, pode ser observada na (TABELA 7) abaixo.

TABELA 7 – RETRAÇÃO LINEAR DOS CP'S

T°C	Parâmetros estatísticos	Retração linear das cerâmicas com diferentes teores de lodo (% de peso)						
		0	3	5	7	10	15	20
1150°C	Media	3,94	7,52	6,88	6,44	6,18	6,51	6,62
	Desvio padrão	0,34	1,48	0,14	0,20	0,19	0,13	0,10
1200°C	Media	7,76	8,69	8,30	7,80	7,41	7,48	7,69
	Desvio padrão	0,18	0,11	0,26	0,24	0,22	0,34	0,24
1300°C	Media	10,81	12,28	11,33	10,42	9,90	10,08	9,96
	Desvio padrão	0,17	0,13	0,37	0,21	0,26	0,14	0,27

Com o aumento da temperatura, ocorreu um aumento na retração linear dos CP's. O que é verificado nas sete composições diferentes, devido especialmente a diminuição dos poros, pelo processo de sinterização. A incorporação de lodo no material cerâmico aumenta a retração linear, fato observado quando compara-se as composições de 0 e 3%. Já o aumento de teor de lodo, a partir da composição de 3% de lodo de lavanderia, diminui os valores de retração das cerâmicas em todas as temperaturas de queima (FIGURA 11).

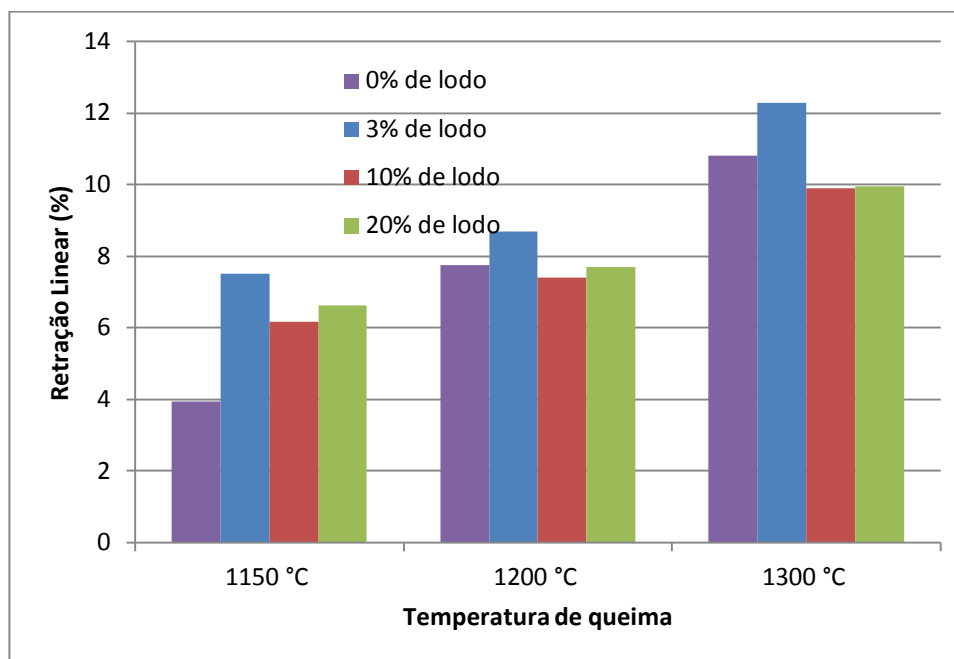


FIGURA 11 – VARIAÇÃO DA RETRAÇÃO LINEAR NOS CP'S

Provavelmente as partículas fundentes do lodo servem como um material ligante de argila aumentando a resistência ao processo de retração. Este evento deve aumentar também os valores de resistência à flexão das cerâmicas com crescimento de teor de lodo. De maneira geral, os valores da RL variam entre 6,18 e 12,28%.

De acordo com Borlini (2002), uma cerâmica porosa apresenta baixa retração, na ordem de 3%, o semiporoso é identificado por uma retração entre 4 e 6% e o gresificado por uma retração linear de 8%. Segundo esta classificação as cerâmicas apresentadas encontram-se entre semiporosas e gresificadas.

4.3.4 DRX dos CP's

Para estudar a influência da adição do lodo de lavanderia na mudança de composição mineralógica durante a queima, foram comparados os difratogramas das composições com 3 e 20% de lodo nas temperaturas de 1150 e 1300 °C. Os resultados deste estudo estão apresentados nas (FIGURAS 12 e 13) e (TABELAS 8 e 9).

Observou-se grandes mudanças de posição e intensidades dos picos cristalinos e aumento de teor de substâncias amorfas.

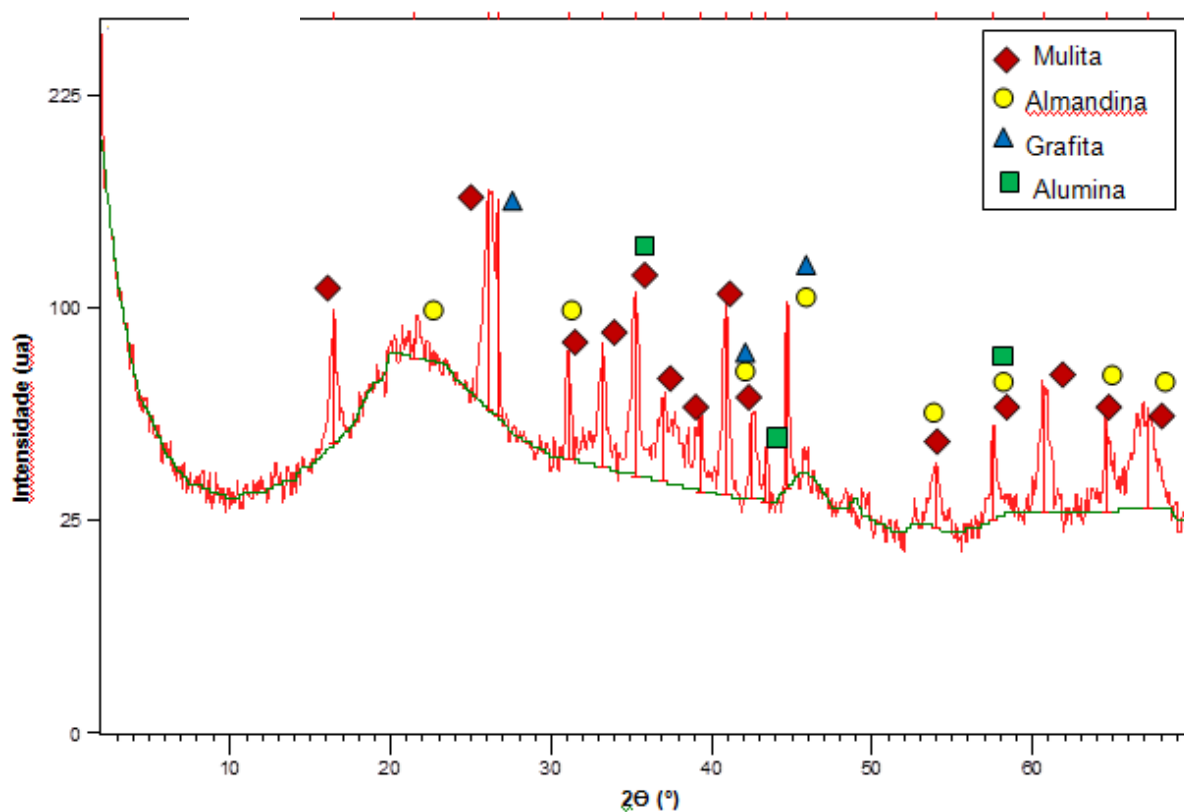


FIGURA 12 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A 1150 °C

TABELA 8 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A 1150 °C

Mineral	Fórmula química	Símbolo
Almandina	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$	●
Alumina	Al_2O_3	■
Grafita	C	▲
Mulita	$3(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2)$	◆

A mistura 1 (3% de lodo de lavanderia) mudou drasticamente a sua composição mineralógica quando comparamos os difratogramas a 1150 e 1300 °C (FIGURAS 12 e 13). As fases cristalinas presentes a 1150 °C são a mulita, alumina, almandina e grafita.

É visível a alta área de halo entre aproximadamente 10 e 30° de 2 θ com extremo em 22° de 2 θ (FIGURA 12) característica de altos teores das substâncias amorfas. Na difratograma a 1300°C (FIGURA 13) o extremo deste halo continua ser no mesmo ângulo 22° de 2 θ , mas a amplitude dele fica entre 18 e 24° de 2 θ , porém seu extremo amórfico é menor, pois foi ocupado com pico cristalino de Mulita. Isso significa que durante a queima, ao aumentar-se a temperatura em 150°C, ocorre intensa síntese de Mulita e outros minerais.

As intensidades dos picos da (FIGURA 13) são maiores quando comparadas a da (FIGURA 12). Indicando que os processos de cristalização a 1300 °C foi mais eficiente do que a 1150 °C. Alto fundo da difratograma confirma também a presença de grande quantidade de material amorfo, mas muito mais denso por razão de maior nível de vitrificação, confirmados através dos resultados de retração linear (TABELA 6 e FIGURA 11).

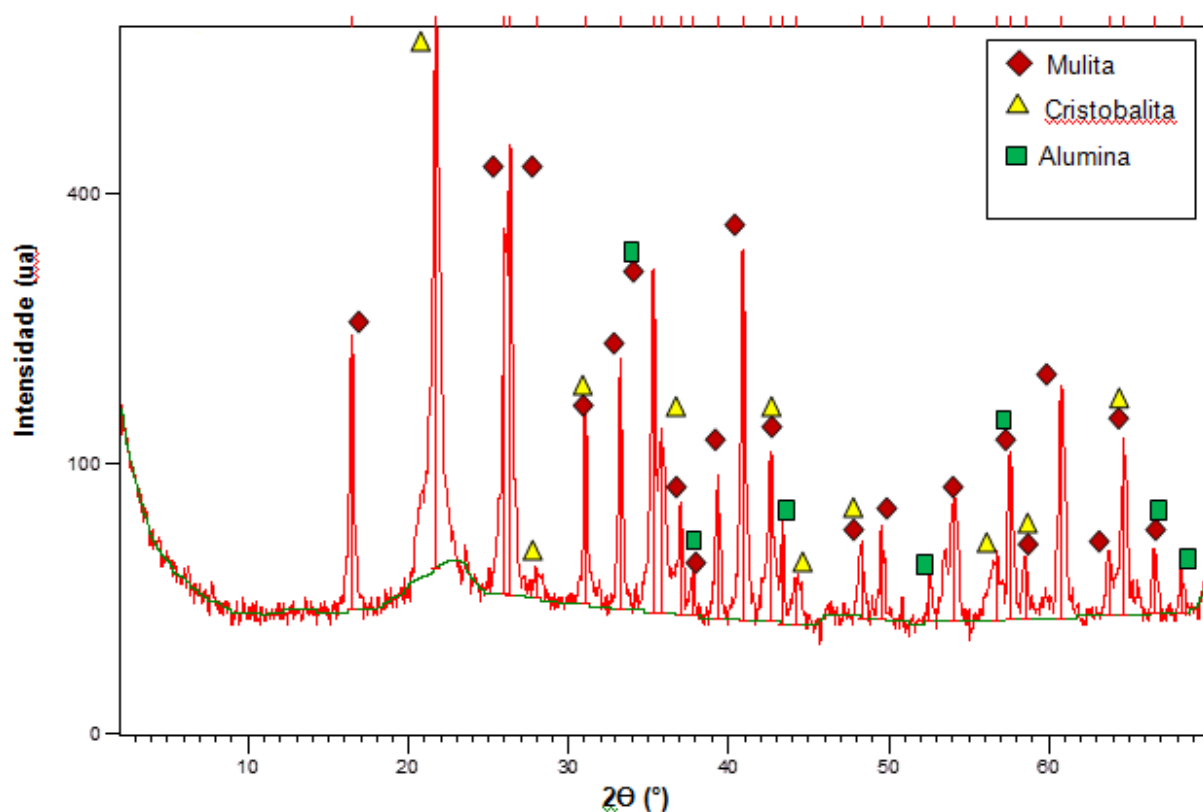


FIGURA 13 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A 1300 °C

TABELA 9 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 3% A
1300 °C

Mineral	Fórmula química	Símbolo
Alumina	Al_2O_3	■
Cristobalita	SiO_2	▲
Mulita	$3(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2)$	◆

A intensidade de fundo amorfo na curva com a temperatura de 1150 °C foi aproximadamente 25 fótons por segundo enquanto que a 1300 °C esse número foi duplicado. A quantidade e a intensidade dos picos cristalinos também foram duplicadas. O pico de substâncias amorfas com extremo em 22° de 2 theta praticamente desaparece e no lugar deste aparece pico de cristobalita com $d=4,09 \text{ \AA}$ devido a sinterização de moléculas de SiO_4 de almandina em cristobalita.

Eventos semelhantes acontecem com a mistura com 20% de lodo, (FIGURAS 14 e 15). Aparece o mesmo crescimento de síntese de substâncias amorfas com aumento da temperatura de 1150 até 1300 °C. Desaparecem os minerais rostita e celsiana; estes minerais se sinterizam em duas novas fases cristalinas: mulita e cristobalita; com aumento de intensidade de seus picos e também contribuem para o aumento de substâncias amorfas.

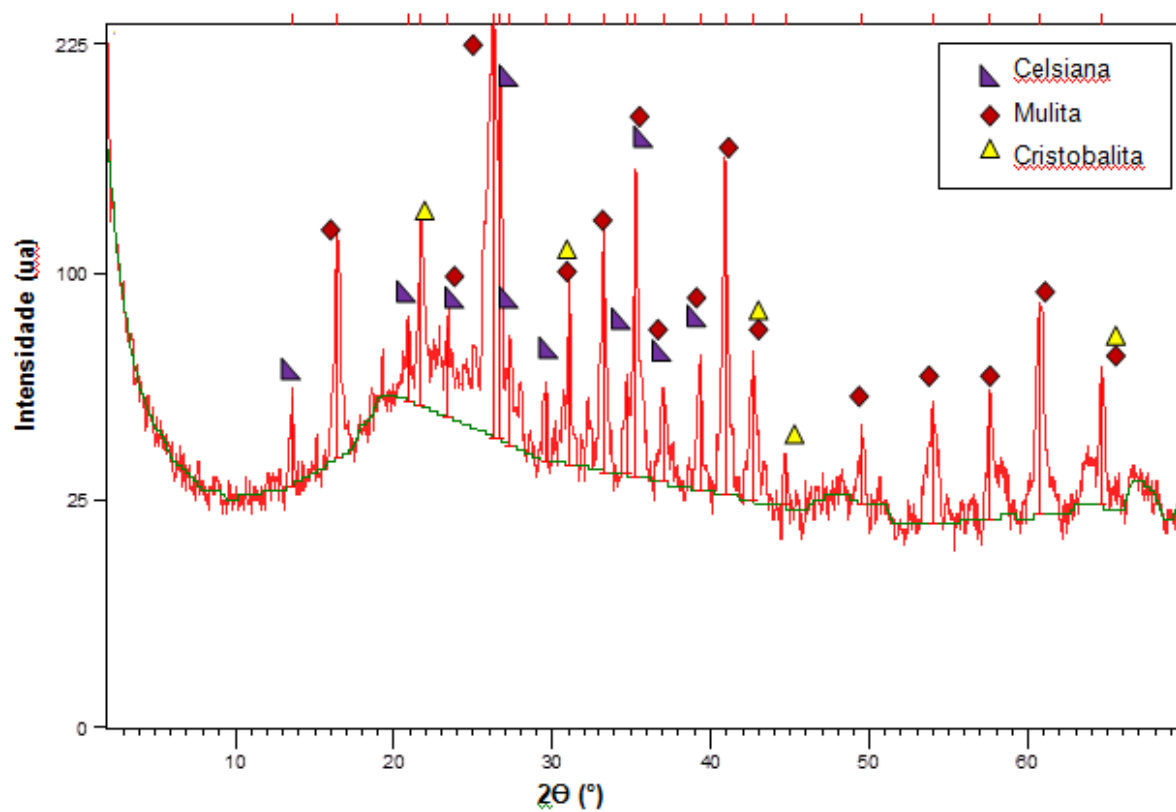


FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1150 °C

TABELA 10 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1150 °C

Mineral	Fórmula química	Símbolo
Celsiana	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	▲
Cristobalita	SiO_2	▲
Mulita	$3(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2)$	◆

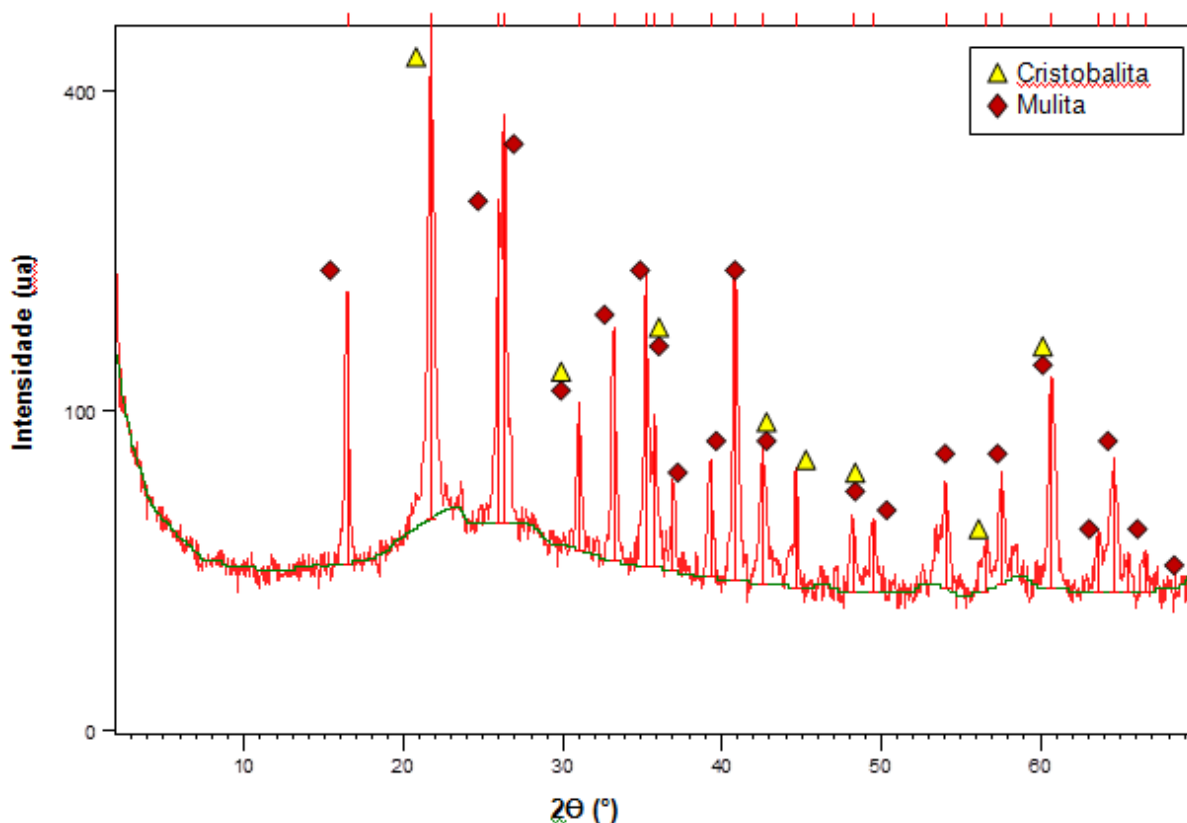


FIGURA 15 – DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1300 °C

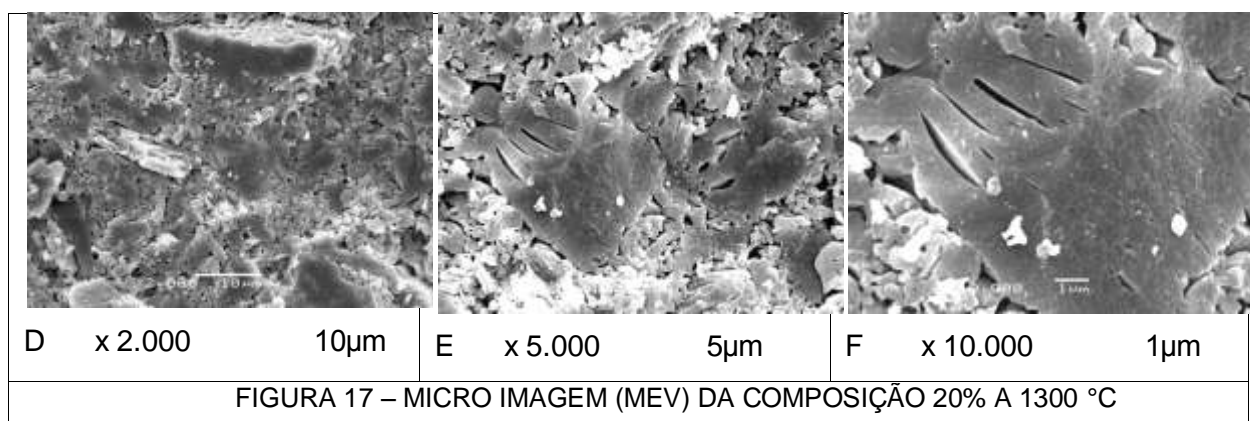
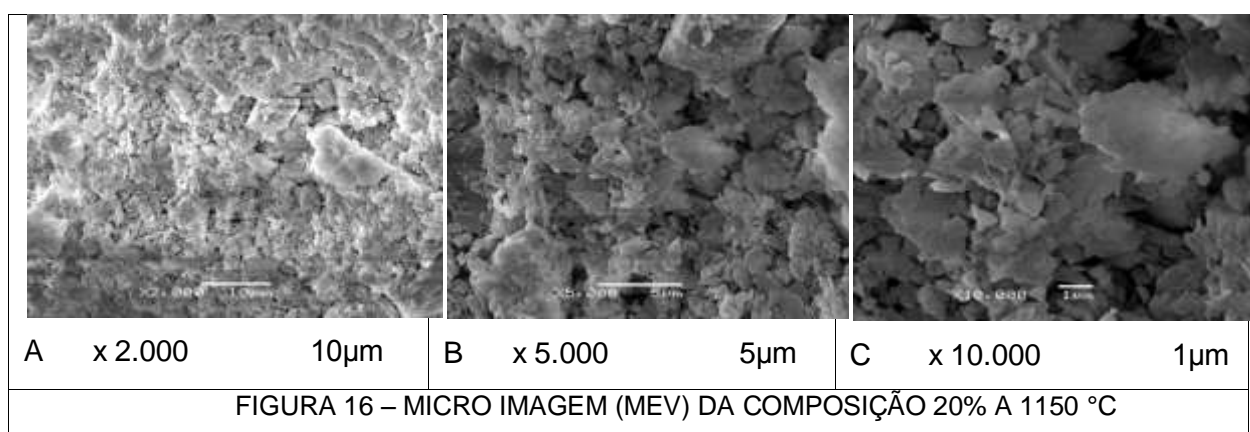
TABELA 11 – IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DO DIFRATOGRAMA DA COMPOSIÇÃO 20% A 1300 °C

Mineral	Fórmula química	Símbolo
Cristobalita	SiO ₂	▲
Mulita	3(Al ₂ O ₃).2(SiO ₂)	◆

Quando se comparam os difratogramas dos CP's (FIGURAS 12 - 15) com a composição mineralógica da argila (caulinita, gibsita e muscovita), não são encontrados os mesmos minerais. Estes minerais interagem com o lodo, sinterizando novos minerais, os quais são novamente rearranjados pelo processo de queima. A simplificação dos minerais a elevadas temperaturas pode ser explicada pela transformação destes minerais para a fase amorfa. Como resultado, ocorre uma gresificação da microestrutura da massa cerâmica, confirmado pelos valores de retração linear (TABELA 7).

4.3.5 MEV dos CP's

Para este trabalho, a MEV foi importante e ilustrativa para visualização das conformações estruturais de cada amostra de blocos cerâmicos, nas 6 diferentes formulações de lodo empregadas na massa de argila. As (FIGURAS 16 e 17) apresentam as microimagens da mistura com 20% de lodo, queimadas a 1150 e 1300 °C, respectivamente.



Comparando a imagem de cerâmica de composição 6 queimada a 1150 °C (FIGURA 16), com caulim virgem (FIGURA 6) fica evidente a diferença entre as suas estruturas. Na (FIGURA 6) a impressão é de uma estrutura mais monolítica em contrário a (FIGURA 16 A). Porém, com a ampliação da imagem da figura é possível ver que existe coesão entre algumas partículas, mas não entre todas. Essas ligas

aumentam a resistência à flexão dos materiais (TABELA 6). Isso significa que existe interação física entre componentes com uma vitrificação parcial de partículas. Mas ainda não existem semelhanças entre as partículas, continuam a ser de diferentes tamanhos, ângulos e poros entre eles.

Comparando as microimagens da (FIGURA 16 A, B e C) com as microimagens da (FIGURA 17 D, E e F) é visível o crescimento de nível de vitrificação das partículas com o aumento da temperatura de 1150 a 1300 °C, devido ao crescimento de superfícies lisas, contínuas e compactas, as quais são características de matrizes vítreas. Com o aumento das imagens até 5.000 e 10.000x comprova-se que o nível de vitrificação é mais intenso.

Muitas partículas perderam sua originalidade e configuração durante fundição e interações químicas, elas se reuniram em grandes placas de material vitrificada (amorfa). Estes eventos explicam o aumento de resistência das cerâmicas entre 1150 e 1300 °C.

Os resultados de MEV confirmam os resultados de DRX pela existência de alto teor de materiais amorfos. Com o crescimento da temperatura aumentam o nível de perfeição das estruturas cristalinas, mas a maioria do material continua amorfo.

5 CONCLUSÕES

Os experimentos laboratoriais executados comprovam a possibilidade de utilização de lodo de lavanderia industrial, com altos teores de materiais oleosos, como matéria prima para a produção de cerâmica convencional e provavelmente cerâmica refratária em mistura com argila caulínica.

As propriedades mecânicas foram influenciadas pela composição mineralógica, pela composição de lodo na massa cerâmica e pela variação da temperatura de queima. Os valores médios encontrados para os materiais cerâmicos desenvolvidos foram: resistência à flexão em três pontos entre 2,80 e 14,12 MPa, índice de absorção de água variando de 11,95 e 13,20% e retração linear de 6,62 a 12,28%.

Os valores de resistência à flexão crescem para a maioria das composições, com o aumento do teor de lodo ocorre variação da resistência de até 94,3%. Porém, para o aumento do teor de lodo, os valores de retração diminuem em todas as temperaturas de queima. Provavelmente, o lodo serve como um material fundente de argila, gerando núcleos de resistência ao processo de retração linear e aumentando a resistência à flexão das cerâmicas.

Os resultados dos ensaios de resistência à flexão e retração linear indicam mudanças significativas quando comparamos as composições de 3 e 20% de incorporação de lodo, já as composições intermediárias não apresentam variações significativas.

Todas as composições não revelam, na temperatura de 1300 °C, nenhum sinal de se aproximar ao ponto de início de fusão. Podendo ser queimadas em temperaturas superiores, podendo com sucesso como materiais refratários.

O material cerâmico formulado pode ser classificado com azulejo fino, de acordo com a ABNT NBR 13818, para algumas composições na temperatura de 1300 °C.

O estudo através dos métodos de DRX e MEV dos processos físico-químicos de interação de lodo com argila caulinitica durante a queima, possuem como resultado de destruição de estruturas cristalinas de caulinita, gibsita, dickita, almandina, grafita, rostita e celsiana no sistema químico de mistura de componentes. Nas temperaturas 1150 e 1300 °C, estes minerais foram absorvidos

para síntese de mulita, alumina e cristobalita e para aumento de substâncias vitreas amorfas. Com o aumento da temperatura, cresce o nível de perfeição das estruturas cristalinas, entretanto a maioria do material continua amorfo.

As microimagens comprovam que com 20% de incorporação de lodo, ocorre boa interação entre os componentes nas altas temperaturas do material cerâmico. Evidenciado pelo aumento de resistência mecânica e diminuição na retração linear.

Cálculos de eficiência econômica não foram pesquisados, mas apresenta-se lucrativa a utilização de lodo de lavanderia como o resíduo industrial em substituição as matérias primas naturais, tendo em vista o custo zero do resíduo em comparação com os materiais tradicionais naturais.

De certa forma, os objetivos deste trabalho foram alcançados. Dada a necessidade das lavanderias industriais em destinarem de forma mais adequada e ambientalmente correta o seu resíduo sólido – o lodo.

6 TRABALHOS FUTUROS

- O lodo pode ser queimado para que seu material orgânico seja calcinado, antes da incorporação a argila de caulim.
- Utilizar as cinzas do lodo para realizar sua caracterização química.
- Realizar ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial, para encontrar a temperatura ótima de queima.
- Realizar o ensaio de absorção a água para todas as temperaturas de queima.
- Os resultados podem ser melhorados, com a utilização de misturadores, para melhor nível de homogeneização na mistura lodo / argila.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Paulo Henrique Souza et. al. Estudo sobre a solidificação/estabilização de lodo de lavanderias industriais para a fabricação de blocos cerâmicos acústicos (ressoadores de Helmholtz). II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2011.

AMORIM, Fausto Rodrigues de. **Co-processamento de Dregs em Argila para Produção de Cerâmica Vermelha**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ARAÚJO, Jorge Corrêa de et al. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. **Revista Matéria**, Nova Friburgo, v. 11, n. , p.361-371, 2006.
BARZAGHI, L., SALGE, A. Resistência a Flexão e Moldagem de Argilas. **Cerâmica**, v. 28, n. 151, p. 15-17, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**. Resíduos Sólidos – Classificação, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6260**. Material Refratário – Métodos de Ensaio, 1970.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 13818**. Placas Cerâmicas para Revestimento – especificação e métodos de ensaio, 1997.

BORLINI, M. C. **Cerâmicas preparadas a partir de argila sedimentar com adição de cinzas da matéria orgânica do lixo e celulignina do processo de pré-hidrólise de biomassas: propriedades mecânicas e inertização de metais pesados**. 186 f. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

BRAILE, P. M; CAVALCANTI, J. E. manual de Tratamento de águas residuárias. São Paulo: CETESB, 1993. 764p.

CALLISTER, Willian D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2002. Tradução: Sergio Murilo S. Soares.

CARDOSO, Sonia R. F. et. al. Caracterização e Propriedade Cerâmicas de alguns Caulins e Argilas usados em Cerâmica Branca no Estado de São Paulo. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, n. 3, p. 47-57, 1998.

CASAGRANDE, Marcos C. et. al. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. *Cerâmica Industrial*, Florianópolis, n.13, p. 34-42, 2008.

CASTRO, Thiago Moraes. **Solidificação/Estabilização de Lodo Gerado no Tratamento de Efluente de Lavanderia Industrial Têxtil em Blocos Cerâmicos Acústicos e seu Desempenho em Câmara Reverberante**. 108f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2010.

CERÂMICA, ABC – Associação Brasileira de. **Panoramas setoriais: matérias-primas naturais, 2000**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 14 ago. 2012.

COLANZI, J.; PIETROBON, C. L. Caracterização Físico-Química de Lodo Gerado no Processo de Tratamento dos Efluentes de Lavanderia Têxtil. XI Encontro Anual de Iniciação Científica. Maringá, 2002.

CRUZ, João Guilherme Heinz et. al. Aplicação de Coagulante Vegetal à Base de Tanino no tratamento por Coagulação/Floculação e Adsorção/Coagulação/Floculação do Efluente de uma Lavanderia Industrial. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

CUSIDÓ, Joan A., CREMADES, Lázaro V. Environmental effects of using Clay bricks produced with sewage sludge: Leachability and toxicity studies. *Waste Management*, Barcelona, p. 1-7, 2012.

DNPM; BRASÍLIA, Carlos Augusto Ramos Neves; LIMA, Thiers Muniz (Org.). **Sumário Mineral**. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366>. Acesso em: 10 jan. 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007. 60 p.

EMILIANI, Gian Paolo ; CORBARA, Francesco. **Tecnologia Cerâmica**. 2. ed. Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1999.

FURLANI, E. et al. Sintering and characterisation of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials. **Ceramics International**, Udine, v. 37, n. , p.1293-1299, 2011.

HEREK L. C. et. al.; Incorporação de lodo de lavanderia industrial na fabricação de tijolos cerâmicos. **Cerâmica**, Maringá, n.55, p. 326-331, 2009.

HU, Y; LIU, X. Chemical Composition and surface property of kaolins. **Minerals Engineering**, Changsha, n. 16, p. 1279-1284, 2003

LEÃO, M. M. et. al. Aplicação da reação de Fenton na remoção de cor e da DQO de efluentes têxteis. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: Cetem, Mct, 2005.

MAIA, A. A. B. et al. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, Pará, n. , p.319-324, 2007.

MELLO, G. **Caracterização e Tratamento de Efluentes de uma Lavanderia Industrial**. 20 f. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Civil. Universidade de Passo Fundo, 2000.

MENEZES, R. R. et al. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica**, Campina Grande, v. 53, n. , p.192-199, 2007.

MENEZES, Jean Carlo Salomé Dos Santos. – **tratamento e reciclagem do efluente de uma lavanderia industrial**. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MONTEIRO, S.n. et al. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction And Building Materials**, Campo Dos Goytacazes, v. 22, n. , p.1281-1287, 2008.

MOREIRA, A. H.. Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção. **Cerâmica**, Fortaleza, v. 303, n. 47, p.158-162, 2001.

MOTTA, José Francisco Marciano et al. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, n. , p.28-39, 2002.

MOTTA, José Francisco Marciano et al. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, n. , p.33-40, 2002.

OLIVEIRA, E. M. S.; HOLANDA, J. N. F.. Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, Campo Dos Goytacazes, v. 54, n. , p.167-173, 2008.

PIETROBON, Carmen Lúcia da Rocha et al. Estudos preliminares sobre estabilização/solidificação - e/s - de lodo de tratamento de lavanderia têxtil para reutilização como argamassa de construção: exame de caso para Maringá, Estado do Paraná. **Acta Scientiarum**, Maringá, n. , p.1659-1664, 2002.

PIETROBON, Carmen Lúcia da Rocha et al. Lixiviação de contaminantes de compostos de lodo-cimento. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, n. , p.45-52, 2004.

PRASAD, M.s.; REID, K.j.; MURRAY, H.h.. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, Bloomington, v. 6, n. , p.87-119, 1991.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995

R.TEIXEIRA, S. et al. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Cerâmica**, Presidente Prudente, v. 52, n. , p.215-220, 2006.

R.TEIXEIRA, S. et al. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, Presidente Prudente, v. 53, p. 561-565, 2011).

RODRIGUEZ, Adriana Marin et al. Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Ponta Grossa, n. , p.33-38, 2004.

SANTOS, Pêrsio de Souza. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 5. ed. São Paulo: Blucher, 1992.

VARELA, M. L. et al. Influência da adição de resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas de uma massa padrão de porcelanato produzido em escala industrial. **Cerâmica**, Lagoa Nova, v. 55, n. , p.209-215, 2009.

VIEIRA, Camilla Rosa, et. al. Caracterização quantitativa do lodo gerado no tratamento de efluente de lavanderia por reativo de fenton. VI Jornada de Iniciação Científica, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Vitória, 2011.

VIEIRA, C. M. F.; CARDOSO, B. R.; MONTEIRO, S. N. Influência da adição de argila fundente em massa de cerâmica vermelha caulinítica. Jornadas SAM/ CONAMET/ Simpósio Matéria, p. 796-799, 2003.